



Departamento de Ingeniería
Química y Tecnologías
del Medio Ambiente
Universidad Zaragoza



instituto
de investigación
en ingeniería de Aragón

Selección de sólidos destinados a la producción de hidrógeno de alta pureza a partir de biogás por combinación de reformado seco y “steam-iron”

Trabajo Fin de Máster -
Iniciación a la Investigación en Ingeniería Química y
Medio Ambiente

Autor/es

Jorge Plou Gómez

Director/es

José Ángel Peña Llorente

Escuela de Ingeniería y Arquitectura
Diciembre - 2011

Selección de sólidos destinados a la producción de hidrógeno de alta pureza a partir de biogás por combinación de reformado seco y “*steam-iron*”

Resumen

El objetivo de este Trabajo Fin de Máster consiste en la selección del mejor sólido posible para el proceso combinado de reformado seco y “*steam-iron*”.

El reformado seco de metano produce monóxido de carbono e hidrógeno a partir de corrientes equimolares de metano y dióxido de carbono. El proceso “*steam-iron*” consta de dos pasos: en un primer paso se produce la reducción de un óxido metálico (basado en óxido de hierro) con una corriente de gas reductora (por ejemplo, biogás). En un segundo paso se obtiene hidrógeno al oxidar el hierro con vapor de agua. El acoplamiento de ambos procesos supone utilizar mezclas de óxido de hierro con catalizadores para la reacción de reformado seco.

Para la selección del método de mezcla (mecánica o sintética) del sólido reactivo y el catalizador, se han realizado experimentos de reducción en rampa de temperatura hasta 1100°C con una corriente gaseosa equimolar de metano y dióxido de carbono diluido en gas inerte. Esta composición puede considerarse representativa de la de un biogás natural.

Los resultados han mostrado que el mejor sólido posible es la mezcla mecánica de óxido de níquel y un sólido ternario de composición 98% Fe_2O_3 / 1,75% Al_2O_3 / 0,25% CeO_2 . Su elección se ha basado en que presenta la menor temperatura posible para una reducción completa del sólido.

Tras la selección se ha llevado a cabo un estudio con experimentos en régimen isoterma y la misma composición de gases de entrada. La temperatura mínima de reducción ha sido 650°C. Se ha apreciado un comportamiento inusual en el que se deposita un residuo carbonoso sobre la superficie. Tras un breve periodo de tiempo, éste es gasificado por la propia corriente reactiva. Un seguimiento de la composición de los gases de salida con espectrómetro de masas, ha mostrado que tras una rápida desactivación del catalizador, el CO_2 de la corriente de entrada es el que elimina el residuo carbonoso depositado.

El papel del hierro durante el proceso es el de desplazar la reacción de reformado seco a favor de la formación de productos, ya que éste, en su forma oxidada, consume parte del CO y H_2 durante su reducción.

Para la segunda etapa del proceso “*steam-iron*”, se ha realizado la oxidación con vapor de agua en rampa de temperatura hasta 1000°C. Los resultados obtenidos indican que es necesario trabajar como mínimo a 500°C para producir hidrógeno.

El análisis XRD ha mostrado que el carbono depositado consiste en coque amorfo (no existe señal correspondiente al grafitico), y que éste se deposita exclusivamente sobre la superficie del níquel (mediante SEM-EDX).

Índice

Índice de figuras	II
Índice de tablas	III
1. Introducción	1
1.1. Producción de hidrógeno	1
1.2. Biogás	2
1.3. Proceso “steam-iron”	2
1.4. Reformado seco de metano	4
1.5. Proceso acoplado: reformado seco + “steam-iron”	5
1.6. Objetivos	5
2. Experimental	6
2.1. Sólidos	6
2.1.1. Método de citratos	6
2.2. Termogravimetría convencional	7
2.3. Termogravimetría avanzada en STA	7
2.3.1. Instrumento	7
2.3.2. Blancos	8
2.3.3. Regeneración del portamuestras	9
2.4. Termodinámica del proceso/Límites termodinámicos	9
3. Resultados	14
3.1. Reducción con biogás en rampa de temperatura	14
3.1.1. Comportamiento de las principales especies	14
3.1.2. Comportamiento de las mezclas de sólidos	16
3.2. Comportamiento del sólido seleccionado en isoterma	17
3.3. Análisis con espectrómetro de masas	20
3.4. Comportamiento individual de los componentes de la mezcla	21
3.5. Efecto del estado inicial de los componentes del sólido	22
3.6. Efecto de la composición de la mezcla	24
3.7. Oxidación con vapor de agua tras reducción “estándar”	26
3.8. Caracterización del sólido	27
3.8.1. Análisis XRD	27
3.8.2. Análisis SEM-EDX	29
4. Conclusiones	32
5. Referencias	34
6. Anexos	37
6.1. Curvas TG-DSC	37

6.2.	Descripción del equipo de análisis térmico de altas prestaciones	39
6.3.	Reproducibilidad del instrumento	40
6.4.	Análisis XRD de 4949c Tr-Ni	41

Índice de figuras

Figura 1. Fuentes de obtención de hidrógeno junto con sus principales aplicaciones [Comisión Europea 2003].....	1
Figura 2. Proceso acoplado de reformado seco de metano y “steam-iron”	5
Figura 3. Experimentos “en blanco” en rampa de temperatura con diferentes composiciones de gas de entrada.....	9
Figura 4. Carbono depositado sobre a) el tubo protector y b) el portamuestras.....	9
Figura 5. Composición de equilibrio y conversión de equilibrio de metano en el proceso de reformado seco de metano para distintas temperaturas (alimentación: 1kmol CH ₄ + 1kmol CO ₂)	10
Figura 6. Diagrama Bauer-Glaessner. Fases sólidas de hierro y sus óxidos y composiciones de equilibrio.	11
Figura 7. Composición de equilibrio y conversión de equilibrio de metano en el proceso conjunto con Fe ₃ O ₄ y FeO (alimentación: 1kmol CH ₄ + 1kmol CO ₂)	12
Figura 8. Composición de equilibrio y conversión de equilibrio de metano en el proceso conjunto con FeO y Fe (alimentación: 1kmol CH ₄ + 1kmol CO ₂).....	12
Figura 9. Energía libre de Gibbs en función de la temperatura para las principales reacciones.	13
Figura 10. Ciclos de reducción (con H ₂)-oxidación (con H ₂ O) de los óxidos de hierro ensayados	14
Figura 11. Reducciones en rampa de temperatura con 12% CH ₄ /12% CO ₂ de las especies principales.....	15
Figura 12. Reducciones en rampa de temperatura con 12% CH ₄ /12% CO ₂ de los sólidos ensayados.....	17
Figura 13. Reducción a temperatura constante con mezcla de gas 12% CH ₄ / 12% CO ₂ del sólido 5050m Tr-Ni.	18
Figura 14. Reducción a 650°C con mezcla de gas de 12% CH ₄ / 12% CO ₂ . Valores de pérdida de peso (naranja, eje izquierdo) y de señal normalizada del espectrómetro de masas (resto, eje derecho).	21
Figura 15. Reducción a 650°C con mezcla de gas de 12% CH ₄ / 12% CO ₂ de diferentes proporciones de “triple”.	22
Figura 16. . Reducción a 650°C con mezcla de gas de 12% CH ₄ / 12% CO ₂ para mezclas con las especies pre-reducidas con hidrógeno.	23

Figura 17. Reducciones en rampa de temperatura con diferentes composiciones de gas.	25
Figura 18. Oxidación en rampa de temperatura con vapor de agua del sólido tras experimento de reducción a 650°C y 12% CH ₄ / 12% CO ₂	27
Figura 19. Análisis XRD del sólido 5050m Tr-Ni.	28
Figura 20. Análisis XRD del sólido 5050m Tr-Ni tras diferentes experimentos de reducción a temperatura constante. En el de 675 °C, la muestra fue tomada en el máximo de aumento de peso (“chepa”).	29
Figura 21. Imagen SEM del sólido 5050m Tr-Ni tras experimento a 600°C y 12% CH ₄ / 12% CO ₂	30
Figura 22. Análisis EDX del punto 1 y punto 2 de la imagen SEM correspondiente a la figura 21.	30
Figura 23. Imagen SEM de un corte de un grano de Ni tras experimento a 650°C y 12% CH ₄ / 12% CO ₂	31
Figura 24. Análisis EDX de los puntos 1, 2 y 3 de la imagen SEM correspondiente a la figura 23.	31
Figura 25. TG-DSC de los sólidos más relevantes.....	37
Figura 26. a) Instrumento de medida STA. b) Portamuestras disponibles	39
Figura 27. Repetición de la reducción a 650°C del sólido 5050m Tr-Ni con 12% CH ₄ / 12% CO ₂	40
Figura 28. Análisis XRD de la muestra 4949c Tr-Ni.	41

Índice de tablas

Tabla 1. Condiciones de operación del instrumento STA utilizadas durante el estudio	14
Tabla 2. Nomenclatura de los sólidos ensayados	16

1. Introducción

Actualmente se está produciendo un cambio en el escenario energético mundial. De la utilización de combustibles fósiles, que representan el mayor porcentaje de producción de energía [Bentley, 2001], se está pasando a las energías renovables, dentro de las cuales se encuentra el hidrógeno.

La causa es que las reservas mundiales de crudo que abastecen el planeta se mantendrán durante sólo aproximadamente 50 años [Bentley, 2001]. Junto con la creciente demanda de energía se encuentra el cambio climático. Un grave problema para el planeta producido por el uso del petróleo como combustible en transporte y del carbón en centrales térmicas.

Como solución para el problema energético y medioambiental, el hidrógeno es una alternativa viable con la actual coyuntura. Es un vector energético capaz de almacenar energía y al ser utilizado, emitir únicamente vapor de agua como residuo.

1.1. Producción de hidrógeno

El hidrógeno se puede obtener por muchas vías y procesos diferentes [Holladay, 2009], por lo que el objetivo es encontrar la manera más barata, eficiente y menos contaminante para producirlo en grandes cantidades (Figura 1).

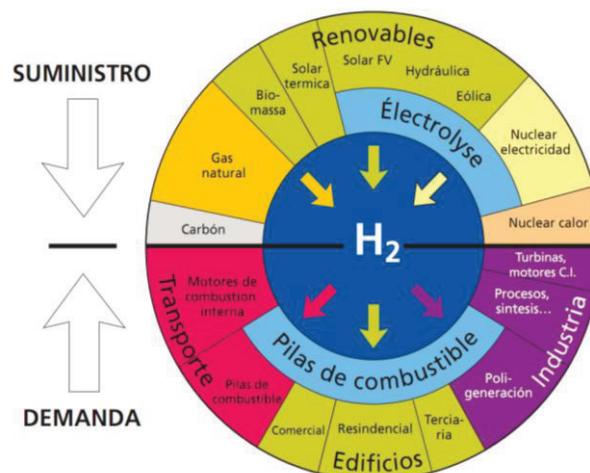


Figura 1. Fuentes de obtención de hidrógeno junto con sus principales aplicaciones [Comisión Europea 2003]

Una interesante forma de obtención y producción de hidrógeno es la que utiliza la descomposición de metano, obteniendo hidrógeno y carbono en forma de nanotubos de carbono (CNT) [Li, 2011]. Actualmente están apareciendo muchas aplicaciones para los CNT: almacenamiento y producción de hidrógeno, sensores, catálisis, electrónica, etcétera [Orinakova, 2011; Paradise, 2006; Wu, 2011; Li, 2008; Spitalsky, 2009]. Un hecho que indica la importancia es el premio nobel de 2010 que recibieron Andre Geim y Konstantin Novoselov por sus estudios innovadores acerca del grafeno [Nobel, 2010].

Actualmente la forma más económica de obtención es el reformado de gas natural con vapor. Primeramente se obtiene una corriente de monóxido de carbono e hidrógeno (r.1). Ésta se

vuelve a hacer reaccionar a temperatura menor nuevamente con vapor de agua para realizar la reacción de “water gas shift”, en la que se completa la oxidación del monóxido hasta dióxido de carbono (r.2).



Otros procesos envuelven la electrólisis de agua. Mediante la energía obtenida por medios renovables como la eólica, la hidráulica o solar (térmica o fotovoltaica), se obtiene hidrógeno a partir de agua y corriente eléctrica. El proceso consume más energía de la que se obtiene, pero el objetivo es almacenar la energía de medios naturales que hasta ahora ha sido desaprovechada.

También se puede obtener mediante sistemas biológicos. A partir de la fermentación anaerobia de residuos urbanos, ganaderos y agropecuarios, se pueden obtener corrientes constituidas mayoritariamente por CH_4 y CO_2 . Este gas, de relativamente alto poder calorífico se denomina biogás [Alfonso, 2010].

Concretamente el biogás es la alimentación del proceso que se estudia en este trabajo.

1.2. Biogás

Es interesante utilizar formas de aprovechamiento de energía que conlleven la eliminación o reducción de residuos para evitar la acumulación desmesurada de éstos en vertederos. Además, no solo se obtiene este beneficio, sino que al utilizar esta fuente de energía, no se incrementan los niveles de CO_2 de la atmósfera. Así que puede considerarse que es un proceso medioambientalmente sostenible, ya que consume CO_2 proveniente de organismos vivos, que en algún punto de la cadena trófica (como plantas o animales herbívoros), integraron en sus estructuras el CO_2 atmosféricos.

El biogás es el producto de la fermentación anaerobia de materia orgánica biodegradable. Los componentes mayoritarios del gas son metano (50% - 70%) y dióxido de carbono (30 % - 50 %) [Deublein, 2008]. Entre los componentes minoritarios (<1%) se encuentra los sulfuros de hidrógeno. Éstos provocan muchos problemas si se pretenden usar en reacciones que impliquen el uso de en catalizadores, ya que aún en pequeñas cantidades, son capaces de envenenarlos.

Su principal aplicación actual se reduce a ser combustible en motores de explosión interna (previamente desulfurado) para la cogeneración de energía eléctrica y térmica. A diferencia de esta aplicación ya comercial, en este trabajo se pretende utilizar el biogás como materia prima para la obtención de hidrógeno con el mayor grado de pureza posible.

1.3. Proceso “steam-iron”

Este proceso es conocido desde principios del siglo XX [Messerschmitt, 1910]. Consiste en la obtención de hidrógeno puro a partir de la oxidación de hierro metálico con vapor de agua. Comprende dos pasos fundamentales:

- Etapa de reducción: el hierro inicialmente se encuentra en estado de oxidación máximo (hematita), por lo que se reduce con una corriente gaseosa de, por ejemplo, hidrógeno. También, puede utilizarse otro gas que sea capaz de reducir el sólido. La reducción inicial se produce en dos pasos (r.3 y r.4). Primero la hematita pasa a magnetita y luego la magnetita hasta hierro metálico. La primera reacción es irreversible pero la segunda no, por lo que los ciclos se centran en esta segunda reacción (r.4).
- Etapa de oxidación: el hierro metálico obtenido en la etapa previa se oxida con vapor de agua obteniendo hidrógeno de alta pureza y volviendo a regenerar la magnetita (r.4 en sentido inverso)



Estos dos pasos utilizados de forma cíclica son capaces de obtener grandes cantidades de hidrógeno. Teóricamente el máximo posible son 4,8 g H₂ por cada 100g de Fe en cada ciclo. La principal aplicación es para almacenamiento de hidrógeno. Debido a que el hidrógeno es capaz de difundir a través de las paredes metálicas de los contenedores, las pérdidas se minimizan con un sistema de formación de hidrógeno in-situ que involucre un sólido reaccionante.

Otra aplicación posible del proceso es en la purificación de corrientes gaseosas. Una corriente que contenga hidrógeno con otras especies de hidrocarburos, como por ejemplo, metano, se pueden separar mediante este método. En la fase de reducción, el hidrógeno reacciona con el óxido de hierro. El metano permanece inerte en las condiciones de trabajo [Peña, 2010]. Posteriormente, en la fase de oxidación con vapor, se obtiene el hidrógeno puro sin metano.

El biogás es otro gas con cierto carácter reductor, que como tal, es capaz de reducir el óxido de hierro, pero con la ayuda de un catalizador. Como se mostrará a lo largo de este trabajo, el sentido de utilizar este proceso con este tipo de alimentación consiste en extraer la energía química que contiene la corriente de gas, de forma que se pueda producir hidrógeno puro a partir de ella.

El uso de metano y dióxido de carbono implica un buen número de complicaciones debido a las numerosas posibles reacciones involucradas. Algunas se producen en mayor extensión que otras, de modo que el proceso es difícilmente descriptible mediante una única reacción.

Las reacciones identificadas más importantes en la fase gas son:

- Descomposición catalítica de metano (MCD)
 $CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2 \quad \Delta H^\circ_{298}=75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad r.5$
- Reformado seco de metano (MDR)
 $CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2 \quad \Delta H^\circ_{298}=247 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad r.6$
- Reformado con vapor de metano (MSR)
 $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2 \quad \Delta H^\circ_{298}=206 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad r.7$
- "Water gas shift" (WGS)
 $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \quad \Delta H^\circ_{298}=-41 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad r.8$
- Equilibrio de Boudoir



Las reacciones entre la fase gas y la fase sólida (además de las reacciones r. 3 y r.4):

- Reducción de hematita a magnetita con CO
 $Fe_2O_3 + CO \rightleftharpoons Fe_3O_4 + CO_2 \quad \Delta H^\circ_{298} = -51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{r.10}$
- Reducción de magnetita a hierro con CO
 $Fe_3O_4 + 4CO \rightleftharpoons 3Fe + 4CO_2 \quad \Delta H^\circ_{298} = -14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{r.11}$
- Oxidación parcial de metano con hematita
 $3Fe_2O_3 + CH_4 \rightleftharpoons 2Fe_3O_4 + CO + 2H_2 \quad \Delta H^\circ_{298} = 196 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{r.12}$
- Oxidación completa de metano con hematita
 $12Fe_2O_3 + CH_4 \rightleftharpoons 8Fe_3O_4 + CO_2 + 2H_2O \quad \Delta H^\circ_{298} = 126 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{r.13}$
- Oxidación parcial de metano con magnetita
 $Fe_3O_4 + 4CH_4 \rightleftharpoons 3Fe + 4CO + 8H_2 \quad \Delta H^\circ_{298} = 975 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{r.14}$
- Oxidación completa de metano con magnetita
 $Fe_3O_4 + CH_4 \rightleftharpoons 3Fe + CO_2 + 2H_2O \quad \Delta H^\circ_{298} = 316 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{r.15}$

El grupo de investigación en el seno del cual se realiza este trabajo, acumula cierta experiencia en la separación de mezclas de hidrógeno y metano mediante el proceso “steam-iron” [Peña, 2006; Lorente, 2008, 2009, 2011a, 2011b]. El metano presenta carácter inerte hasta temperaturas de aproximadamente 600°C al ser puesto en contacto con óxidos de hierro. Junto con el dióxido de carbono que también es inerte respecto a los óxidos metálicos, la reacción de ambos se presenta complicada a nivel cinético y termodinámico [Peña, 2010].

En la sección 2.4 se hará un estudio de la termodinámica del proceso teniendo en cuenta todas las reacciones.

1.4. Reformado seco de metano

Debido a la propia composición de la alimentación (CH_4 y CO_2), la reacción favorecida inicialmente es la de reformado seco de metano, que produce una composición equimolar de monóxido de carbono e hidrógeno (r.6).

Es de suponer, que tras esta reacción, la reducción del óxido de hierro se produce con mayor facilidad debido a que el monóxido de carbono y el hidrógeno son reductores fuertes [Jozwiak, 2007; Pineau, 2006].

Las investigaciones realizadas hasta la fecha para la reacción de reformado seco principalmente se centran en el desarrollo de catalizadores [Mun-Sing, 2009]. Principalmente están basados en níquel soportado sobre alumina y/o óxidos de magnesio. Además del níquel se utilizan otros como metales como iridio o rutenio, pero el que mejora las capacidades catalíticas del níquel es el cobalto. En este contexto, se entienden como mejoras, aquellas características que favorecen la reacción de reformado seco con la menor formación de carbono posible.

En este trabajo se utiliza óxido de níquel en su forma “bulk” sin soporte. La principal razón es porque de esta forma no deberían producirse cristalitas de pequeño tamaño que favorezcan la formación de residuo carbonoso.

1.5. Proceso acoplado: reformado seco + “steam-iron”

En este trabajo se pretende combinar la reacción de reformado seco junto con el proceso “steam-iron”. De esta forma se consigue captar todo el potencial de la corriente de biogás para una posterior producción del hidrógeno.

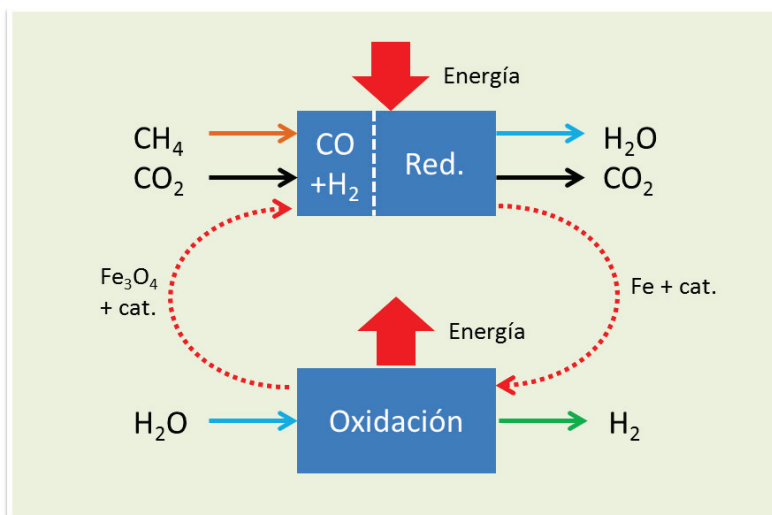


Figura 2. Proceso acoplado de reformado seco de metano y “steam-iron”

En la figura 2 se representa un esquema gráfico del proceso. En la primera etapa se desea reducir el óxido de hierro hasta su fase metálica, mediante la transformación catalítica del metano y dióxido de carbono en monóxido de carbono e hidrógeno (reformado seco catalítico). El siguiente paso consiste en la oxidación del hierro con vapor de agua para obtener una corriente de hidrógeno puro.

Además de las reacciones enunciadas, a lo largo del estudio se ha comprobado que se producen otras reacciones, en algunos casos de carácter benéfico, en otros no tanto. En la presente memoria se dará cuenta de todas ellas.

1.6. Objetivos

Para la obtención de un sólido capaz de realizar el proceso “steam-iron” utilizando corrientes con carácter reductor como el biogás, es necesario una base de hierro que produzca hidrógeno en la etapa de oxidación. Por otro lado, un catalizador que posibilite la reacción de reformado seco.

El objetivo principal de este trabajo es:

- Seleccionar el sólido (o mezcla de sólidos) más adecuado para el proceso descrito de combinación de “steam-iron” y reformado seco de metano.

Ello conlleva un estudio en profundidad de las reacciones involucradas, así como el análisis de los sólidos y de sus propiedades mediante diferentes técnicas de caracterización.

2. Experimental

2.1. Sólidos

Los sólidos utilizados son una mezcla de un sólido con base de óxido de hierro y un segundo sólido que actuará como catalizador (óxidos de cobalto o níquel).

Para su selección se ha ensayado con sólidos preparados por separado y mezclados de forma mecánica, y sólidos sintetizados de forma conjunta.

El método de síntesis de los sólidos ha consistido en el método de citratos.

2.1.1. Método de citratos

Mediante este método se sintetiza el óxido mixto a partir de un método sol-gel. Se demostró que es el más adecuado para la preparación de sólidos debido a que permite la obtención de óxidos de varios metales [Kirchnerova, 2002; Ciambelli, 2001].

El método citratos se utiliza habitualmente en la síntesis de óxidos metálicos que se usan como catalizadores. Se basa en obtener un precursor, el citrato metálico, al adicionar ácido cítrico a una disolución que contenga los cationes metálicos. El óxido se obtiene tras calcinar el citrato.

Para llevar a cabo la síntesis del óxido por el método citratos se requiere de una manta calefactora para matraces Fibromán N (marca JP-SELECTA), que contiene un controlador de temperatura, un matraz (PYREX) de 750 mL, en el que se llevará a cabo la reacción y un agitador de varilla (marca SBS).

Los pasos a seguir en la preparación del sólido consistieron en:

1. Obtención del precursor óxido: primero hay que preparar una disolución concentrada 1M de nitratos metálicos y otra de ácido cítrico 1M, ambas en agua destilada. Una vez preparadas las disoluciones, se calienta a 80°C la disolución que contiene los nitratos mediante el uso del matraz de reacción y el agitador. Cuando se ha alcanzado y estabilizado la temperatura, se añade poco a poco la disolución de ácido cítrico. Se le deja aproximadamente dos horas para que se pueda evaporar toda el agua y obtener un gel. Este gel se introduce en la estufa a 60°C durante 12 horas para que se seque.

2. Obtención del óxido metálico final: una vez seco, se calcina en una mufla (marca HOBERSAL, modelo HD-150). La calcinación se lleva a cabo mediante una rampa de temperatura de 3°C/min desde temperatura ambiente, seguida de una meseta de 2 horas de duración a 350°C que permita la evacuación de agua de formación que pudiese contener el precursor, luego se realiza una nueva rampa de temperatura hasta llegar a 800°C y se mantiene 8 horas a dicha temperatura, con lo cual se obtiene la transformación del precursor citratos al óxido metálico. Por último se tamiza para conseguir el tamaño de partícula con el que se trabaja en este caso: 100-160 µm.

Mediante este método, los sólidos obtenidos no se consiguen superficies específicas altas (en torno a 10 m²/g o inferior). Con el instrumento utilizado (Tristar 3000 V6.08 A) y la cantidad de muestra disponible, nos encontramos en el umbral de detección del aparato.

En el caso del óxido de níquel sintetizado se obtuvo un valor de $1,17 \text{ m}^2/\text{g}$. Para el caso del óxido de hierro con aditivos, en torno a $11,89 \text{ m}^2/\text{g}$. Estos son valores muy bajos de superficie, por lo que el sólido apenas tiene poros.

2.2. Termogravimetría convencional

La técnica principal por la que se han estudiado los sólidos es la termogravimetría. Ésta se basa en los cambios de peso del sólido al reaccionar con un gas y someter la mezcla de sólido y gas reactivo a una temperatura determinada, o una rampa prefijada de aumento o disminución de temperatura. En el caso de un óxido que se reduce, el oxígeno retirado de la estructura cristalina y que es eliminado en forma gaseosa, hace perder peso al sólido, por lo que es una medida cuantitativa de la reacción.

Una ventaja de utilizar este método es que en una termobalanza adecuada se puede variar la atmósfera de reacción, pudiendo ir desde atmosferas inertes para observar descomposiciones de un sólido, a atmósferas reaccionantes en las que se observa la ganancia de peso que es proporcional a la velocidad de reacción, pudiendo obtener cinéticas.

Una desventaja es que el lugar donde se coloca la muestra también sufre los efectos de flotación y empuje del gas que le rodea. Por ello es importante hacer experimentos “en blanco”, es decir, sin muestra para calibrar estos efectos no deseados. Tras realizar un experimento, se corrige la medida restando los valores de este “blanco”, y obtener los valores reales de la muestra en reacción.

2.3. Termogravimetría avanzada en STA

2.3.1. Instrumento

El equipo donde se realizan las medidas es una STA 449 F3 Jupiter de la marca Netzsch, capaz de llevar a cabo un análisis térmico simultáneo (STA). Las medidas que realiza son de pérdida de peso y de calorimetría diferencial simultáneamente (TG-DSC). Con esta técnica, además de poder tener la evolución de la reacción, también se pueden medir la cantidad de calor desprendido y ganado por la muestra.

La técnica TG-DSC es muy útil para poder determinar cambios de fase en la estructura cristalina, cuando ésta tiene asociada una absorción o desprendimiento de calor. Por tanto, aparece un pico en la lectura del instrumento junto con un cambio de línea base. Un cambio en la línea base significa un cambio de capacidad calorífica de la muestra, de hecho, la cristalinidad de un polímero se determina comparando estos valores.

En el caso de las muestras estudiadas, es complicado determinar especies o reacciones debido a que son tiempos muy cortos para poder ver valores estabilizados. Además, las capacidades caloríficas de las especies son tan diferentes, que un cambio de valor puede interpretarse como un aporte/consumo de calor debido a reacción.

Las diferentes partes del instrumento se explican con más detalle en el Anexo 6.2.

2.3.2. Blancos

Para realizar las medidas de las muestras, previamente hay que eliminar el efecto de flotación que se produce cuando cambia la temperatura. La muestra, al estar rodeada de un fluido que se calienta, sufre una fuerza de empuje. Como consecuencia, se observa un aumento de peso aparente. El cambio de composición del fluido también influye en la fuerza de empuje.

No solo es cuestión de corregir el peso medido, sino también el calor suministrado al sistema para mantener la temperatura de operación. Con este procedimiento la medida de DSC no aparecerá el efecto del crisol y solo corresponderá a la muestra.

La forma de eliminarlo es realizar una medida con los crisoles vacíos y sobre la atmósfera en la que se realizan los experimentos. Los dos tipos de experimentos que se realizan son en isoterma y en rampa de temperatura (velocidad de calentamiento constante o variable).

Para los experimentos isotermos se debe calentar hasta la temperatura deseada, dejar un tiempo de estabilización (30 minutos), y tras esto comenzar a pasar los gases de reacción. Si se realizasen medidas exclusivamente termogravimétricas, no sería necesario hacer el experimento de corrección, ya que el empuje sería constante, pero como también se realiza calorimetría sí que es necesario.

El procedimiento de medida con rampa de temperatura presenta una mayor complejidad. Debido a la presencia de gases en la entrada que también reaccionan en fase gaseosa a alta temperatura, a partir de una determinada temperatura se presenta deposición de coque sobre el portamuestras propio del equipo. Como se muestra en la figura 4, a partir de 950°C comienza a formarse residuo carbonoso sobre la superficie. Este efecto se repite en todos los experimentos. Existe toda una problemática asociada a este fenómeno. En unas ocasiones, el material carbonoso puede ser desprendido y arrastrado por la corriente de gas produciendo taponamiento en las vías de salida de los gases. En otras ocasiones, y por causas desconocidas, no siempre se deposita la misma cantidad de carbono sobre el soporte de las muestras, por lo que, a partir de esta temperatura (950 °C), no es posible asegurar con certeza el comportamiento del sólido.

Al final de la rampa de temperatura se ha mantenido una isoterma a 1100°C por un periodo de 60 minutos, alimentando únicamente gas inerte. Se quiere comprobar si tras la reacción con metano y CO₂, el carbono formado era arrastrado por la corriente gaseosa, es decir, si se deposita carbono volátil. Además también se quiere observar si parte del óxido de hierro no reducido reacciona con el residuo carbonoso.

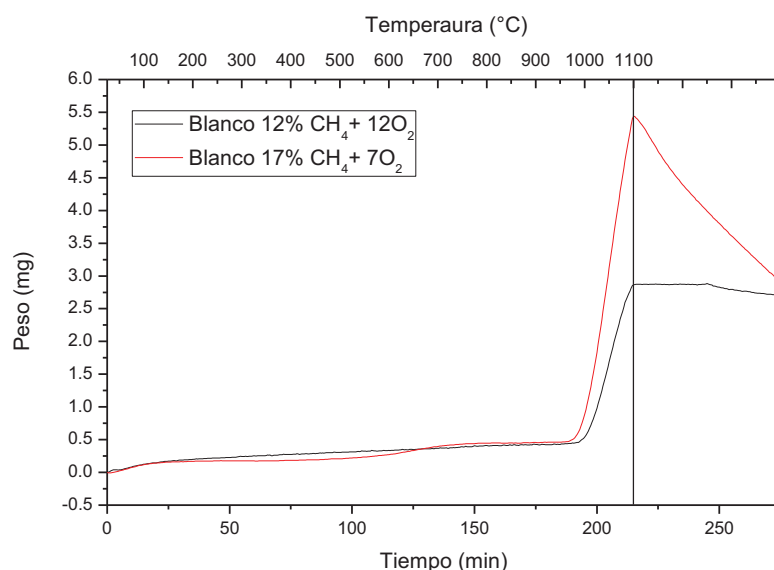


Figura 3. Experimentos "en blanco" en rampa de temperatura con diferentes composiciones de gas de entrada.

2.3.3. Regeneración del portamuestras

Tras cada experimento en rampa de temperatura es necesario eliminar el residuo carbonoso formado sobre el portamuestras. Para ello se ha utilizado aire sintético diluido en nitrógeno (5% O₂) para evitar sobrecalentamiento debido a la exotermicidad de la reacción de combustión de carbono.

Se comprobó que tras la oxidación del residuo carbonoso (coque), las medidas siguientes se correspondían con las obtenidas en portamuestras que no había sufrido un proceso en ensuciamiento como el mencionad en los párrafos precedentes. Por tanto, no se producía daño del instrumento tras la "limpieza" con oxígeno diluido. En la figura 4 se observa el carbono depositado sobre el instrumento.

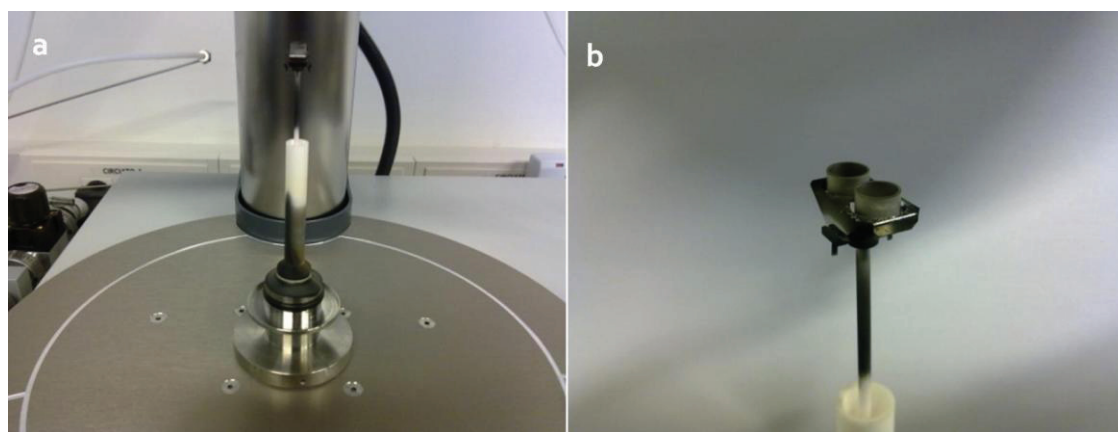


Figura 4. Carbono depositado sobre a) el tubo protector y b) el portamuestras.

2.4. Termodinámica del proceso/Límites termodinámicos

La reactividad del proceso es complicada, y no es fácil de explicar mediante un número reducido de reacciones. La forma más asequible de poder estudiar el proceso es mediante un método de minimización de la energía libre de Gibbs del conjunto reactivo. Un ejemplo de

aplicación de este método para la reacción de reformado seco de metano fue descrito muy adecuadamente por Nikoo [Nikoo, 2010] y puede consultarse en bibliografía.

Actualmente el software comercial disponible permite calcularlo fácilmente y sin necesidad de programación adicional. Con este objetivo, se ha utilizado el programa HSC 5.1® [HSC Chemistry].

Primeramente se mostrará el resultado obtenido en el estudio del reformado seco de metano. Posteriormente se introducirá el efecto de las especies sólidas (óxidos de hierro). Es importante precisar que se producen diferentes equilibrios en la reacción dependiendo de la presencia de gases reactivos, productos y especies sólidas (figura 6).

En un equilibrio termodinámico, las especies sólidas no afectan a la constante de equilibrio porque su actividad es igual a la unidad [Glasstone, 2007] (por ejemplo, para la reacción r.1 le corresponde la ecuación ec.1), pero la presencia de éstas sí indica que el equilibrio debe producirse.

$$K_{eq} = \frac{a_{H_2O}^4 \cdot a_{Fe(s)}}{a_{H_2}^4 \cdot a_{Fe_3O_4(s)}} = \frac{a_{H_2O}^4 \cdot 1}{a_{H_2}^4 \cdot 1} \quad \text{ec.1}$$

En la figura 6 se puede observar la reacción de reformado seco de metano en el que se pueden ver todas las especies involucradas en el proceso, incluido el carbono en forma de coque que se forme. El níquel en este caso solo tiene efecto cinético, luego no interviene en la termodinámica.

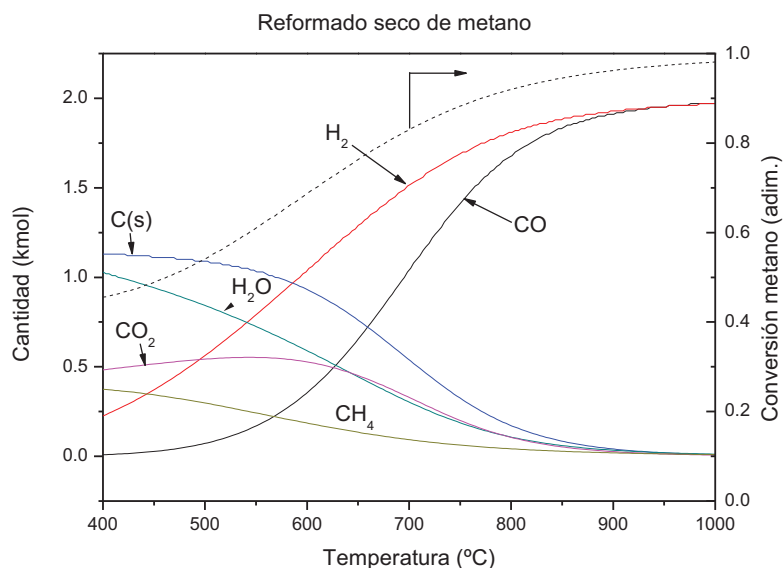


Figura 5. Composición de equilibrio y conversión de equilibrio de metano en el proceso de reformado seco de metano para distintas temperaturas (alimentación: 1kmol CH₄ + 1kmol CO₂)

La reacción de reformado seco es la más endotérmica de las descritas anteriormente (ver sección 1.3), por lo que será la más favorecida a altas temperaturas. La relación H₂/CO tiende hacia la unidad cuando la reacción de gasificación del coque está favorecida (CO₂ y C disminuyen su proporción a la vez que el CO se acerca a la cantidad de H₂).

Se suele trabajar a temperaturas en torno a los 700 °C debido a que ésta es suficientemente alta para alcanzar una conversión de metano del 90%. El inconveniente es la formación del carbono.

Respecto a las especies sólidas de hierro, se produce un equilibrio entre especies como el que se representa en el diagrama de Bauer-Glaessner (Figura 6) [Oeters, 2006]. En él se representa las fases del hierro: magnetita (Fe_3O_4), wüstita (FeO) y hierro (Fe). Las curvas representadas corresponden al equilibrio existente para las mezclas $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ y CO/CO_2 , ambas independientes entre sí. En el caso de temperaturas inferiores a 625°C (datos obtenidos de la base de datos del software HSC 5.1, según [Bleeker, 2009] es a 570°C), solo son estables las especies hierro y magnetita, y por tanto hay un único equilibrio. Para temperaturas superiores, hay dos equilibrios diferentes que corresponden a los pares Fe/FeO y $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$. En el sentido de reducción, primeramente gobernará el equilibrio el par $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$. Tras reducirse toda la magnetita disponible, el par que controla el equilibrio pasará a ser el Fe/FeO .

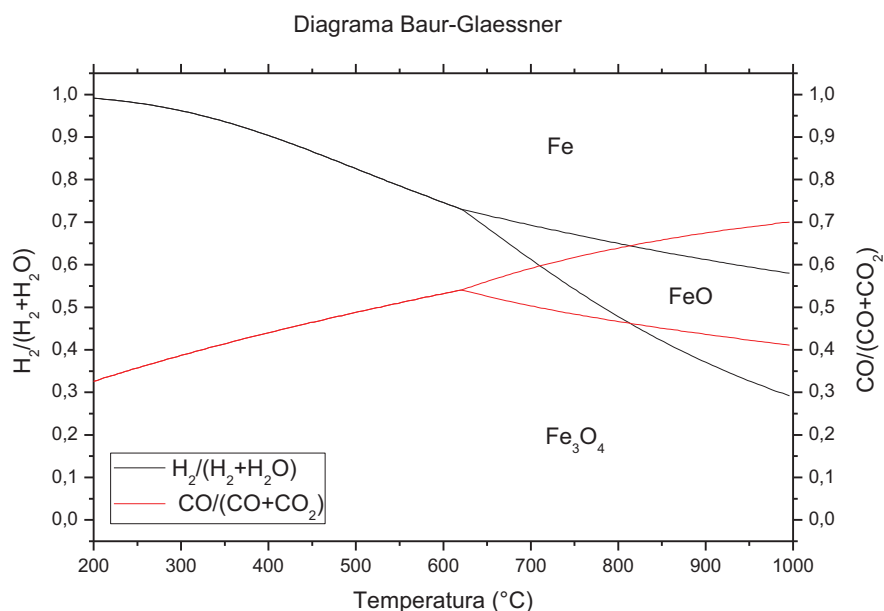


Figura 6. Diagrama Bauer-Glaessner. Fases sólidas de hierro y sus óxidos y composiciones de equilibrio.

Las figuras 7 y 8 muestran las concentraciones de equilibrio de las especies gaseosas dependiendo del grado de oxidación del hierro. La primera, se corresponde con la reducción de magnetita a wüstita. La segunda, a la reducción de wüstita a hierro metálico. Los resultados de ambas figuras fueron obtenidos mediante el software HSC 5.1®.

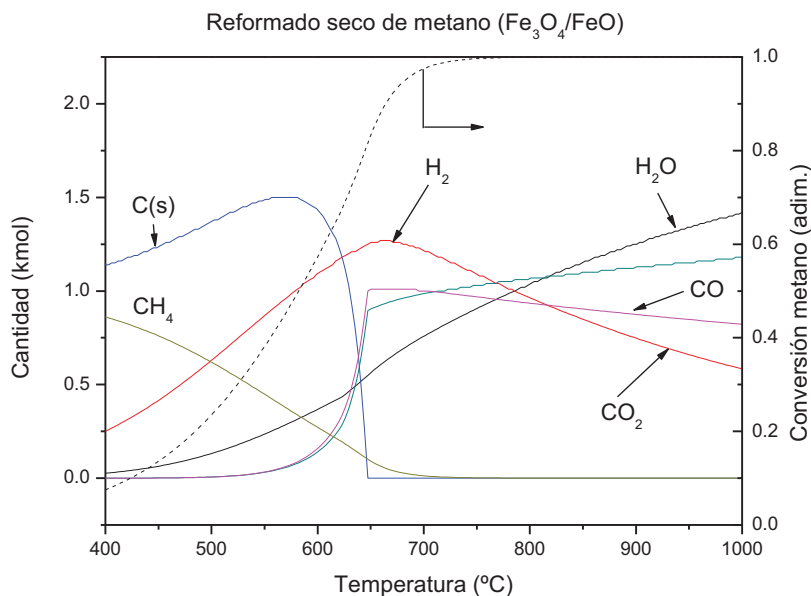


Figura 7. Composición de equilibrio y conversión de equilibrio de metano en el proceso conjunto con Fe_3O_4 y FeO (alimentación: $1\text{ kmol CH}_4 + 1\text{ kmol CO}_2$)

Se puede observar que el carbono sólido que se forma desaparece a la temperatura en la que la wüstita es estable ($T > 570^{\circ}\text{C}$). Por tanto, puede concluirse que desde el punto de vista termodinámico, la adición de especies “reactivas” de hierro provocan una disminución en la formación de residuos carbonosos (identificados en las figuras 7 y 8 como carbono sólido – C(s)). La formación de coque constituye uno de los principales inconveniente del proceso de reformado seco de metano. Además, las especies de hierro provocan un aumento de la conversión de metano que es favorable para la disminución de la temperatura de reacción.

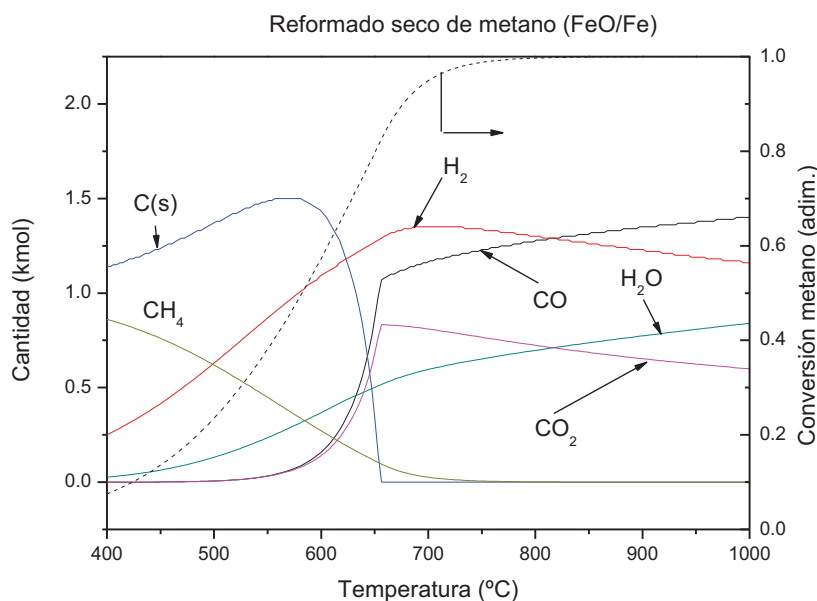


Figura 8. Composición de equilibrio y conversión de equilibrio de metano en el proceso conjunto con FeO y Fe (alimentación: $1\text{ kmol CH}_4 + 1\text{ kmol CO}_2$)

Hasta aquí se extiende la perspectiva impuesta por los límites termodinámicos. Desde el punto de vista cinético, sin embargo, los resultados apreciados pueden no llegar a ser los previsto por la teoría.. Por ejemplo, experimentalmente se ha observado que a altas temperaturas hay deposición de coque sobre portamuestras. Por otro lado, según la termodinámica, éste no debería aparecer a altas temperaturas. Es por ello que importante llevar a cabo un estudio experimental del comportamiento de los sólidos al ser sometidos a atmósferas gaseosas reactivas.

La figura 90 muestra las limitaciones de cada reacción involucrada. Se ha marcado como temperatura límite inferior, aquella para la que la energía libre de Gibbs (ΔG) es menor que cero, y por tanto la reacción directa se produce de forma espontánea.

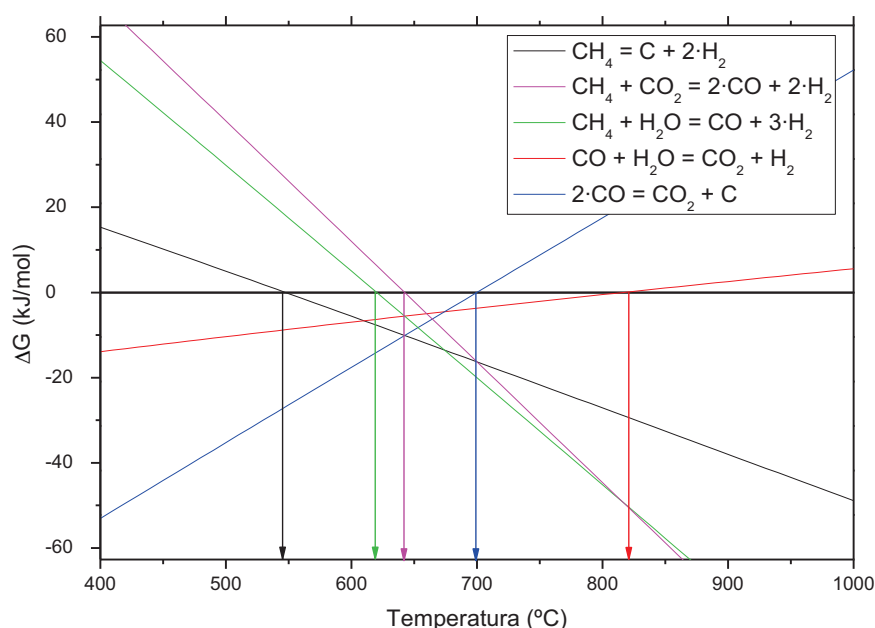


Figura 9. Energía libre de Gibbs en función de la temperatura para las principales reacciones.

Según los resultados de la figura, hay varias etapas para las reacciones involucradas. Hasta 550°C, no se produce ninguna reacción. A partir de esta temperatura se produce la descomposición del metano para producir carbono sólido. Hasta 650°C no comienza a producirse el reformado seco de metano, y como consecuencia del producto de la reacción, la reacción de Boudouard directa. A partir de 700°C la reacción de Boudouard inversa es la favorecida y disminuye la formación de carbono produciendo CO. En 825°C la reacción de “water gas shift” inversa es la favorecida y puede producir vapor de agua, que a su vez puede producir parte de reformado húmedo de metano (reacción favorecida desde 625°C pero que no tendría lugar por la falta de vapor en la mezcla).

3. Resultados

En este capítulo se van a presentar los resultados obtenidos con sólidos de distinta composición. Los resultados se centran en la etapa de reducción que es la primera etapa crítica del proceso completo.

3.1. Reducción con biogás en rampa de temperatura

Todos los experimentos, a no ser que se diga lo contrario, se realizaron en las mismas condiciones de operación.

Tabla 1. Condiciones de operación del instrumento STA utilizadas durante el estudio

Flujo de gas	100 mLN/min
Composición de la corriente	12% CH ₄ / 12% CO ₂ / 76% N ₂ (% vol)
Cantidad de muestra	20 mg
Tipo de crisol	Crisol de Al ₂ O ₃
Presión	1 bar
Rampa de temperatura	5 °C / min

3.1.1. Comportamiento de las principales especies

Se presentan en primer lugar los resultados de los sólidos basados en hierro ya que el grupo donde se realizó este trabajo ya tiene experiencia con éstos [Lorente, 2009]. Se van a mostrar los datos de los experimentos con hematita comercial (100% Fe₂O₃) y con el sólido mejorado (98% Fe₂O₃ / 1,75% Al₂O₃ / 0,25% CeO₂), denominado “triple”. Los aditivos del sólido mejorado, proporcionan una mayor reactividad y una mayor estabilidad química [Ryu, 2008], consiguiendo que en el proceso “steam-iron” original no se pierda prácticamente reactividad del sólido (gráfica 10). Estos se realizaron en una termobalanza convencional en la que se hacía reaccionar el sólido con una corriente con hidrógeno diluido. Posteriormente, el sólido era reoxidado mediante una corriente con vapor de agua [Palacios, 2009]. El efecto de desactivación de Fe₂O₃ puro ha sido asociado a una pérdida de superficie específica y de sinterización de los granos [Bleeker, 2009].

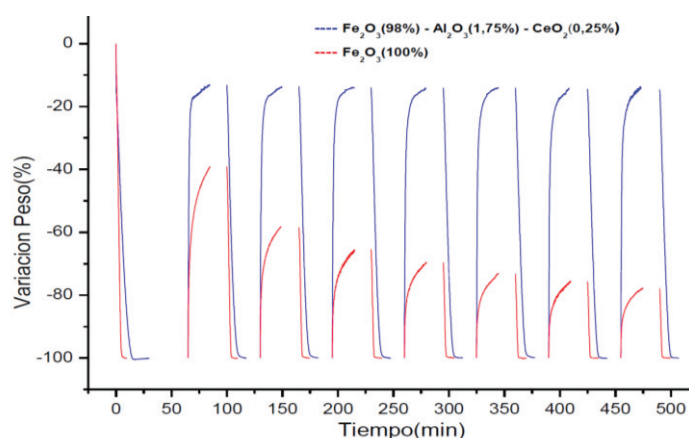


Figura 10. Ciclos de reducción (con H₂)-oxidación (con H₂O) de los óxidos de hierro ensayados

En la figura 11 se observan los experimentos realizados en STA con los mismos sólidos. El óxido de hierro "triple" consigue reducirse antes que la hematita pura. El primer escalón corresponde a la primera reacción de hematita a magnetita. El segundo escalón, que aparece un poco antes de los 900°C, corresponde al inicio de la reducción de magnetita hasta hierro. A una temperatura ligeramente superior se producen depósitos sobre el soporte de la muestra, por lo que los resultados a partir de esta temperatura comienzan a perder fiabilidad. Afortunadamente, los resultados más interesantes se encuentran a temperaturas inferiores a 900°C.

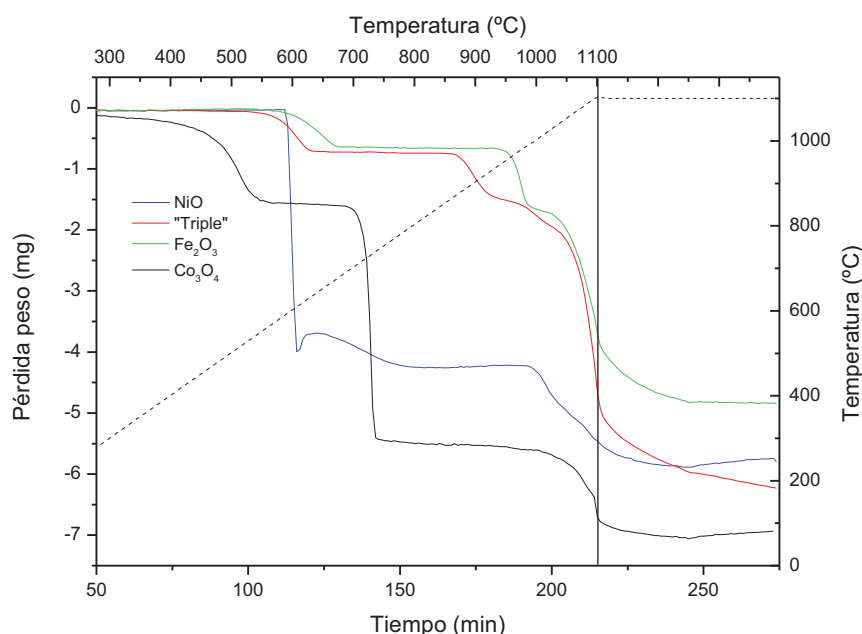


Figura 11. Reducciones en rampa de temperatura con 12% CH₄ /12% CO₂ de las especies principales.

Además de mostrar los resultados con los óxidos de hierro (hematita pura y "triple"), se muestra la curva de reducción del óxido de níquel y del óxido de cobalto como criterio de comparación.

A 600°C se produce la reducción del óxido de níquel hasta níquel metálico. Tras esto se produce una "chepa" en el peso que desaparece a los 800°C. Debido al conocido comportamiento del níquel como catalizador en reacciones de descomposición de metano [Li, 2011], se tiene la certeza de que se trata de depósitos de carbono. No obstante, no se puede asegurar con este análisis si el residuo carbonoso lo es en forma de nanotubos de carbono o en forma de coque amorfo. Parece razonable que se trate de un coque amorfo, ya que la formación de nanotubos exige un tamaño de cristalita en torno a 10 nm, mientras que las muestras utilizadas a lo largo de este estudio contienen partículas de más de 100 μm [Chen, 2003].

En el caso del óxido de cobalto, a pesar de haber sido sintetizado a partir del nitrato con valencia +2, es capaz de oxidarse en la mufla hasta Co₃O₄. En consecuencia el termograma exhibe dos saltos de peso. El primero en torno a 400 °C y el segundo a 700°C. Ambos corresponden con las pérdidas de peso teóricas (1,33 mg y 5,32 mg respectivamente).

3.1.2. Comportamiento de las mezclas de sólidos

Los sólidos que han sido preparados para el proceso son:

Tabla 2. Nomenclatura de los sólidos ensayados

5050m TrNi	50% "Triple" + 50% NiO en mezcla mecánica (%peso)
5050m TrCo	50% "Triple" + 50% Co ₃ O ₄ en mezcla mecánica (%peso)
4949c TrNi	49% Fe ₂ O ₃ / 49% NiO / 1,75% Al ₂ O ₃ / 0,25% CeO ₂ (%mol)
4949c TrCo	49% Fe ₂ O ₃ / 49% CoO / 1,75% Al ₂ O ₃ / 0,25% CeO ₂ (%mol)

La "m" indica mezcla mecánica y la "c" indica co-precipitación. La mezcla mecánica se realiza mediante la pesada de la proporción correspondiente en un recipiente y se agita hasta producir una mezcla homogénea de granos. Con el método de co-precipitación se obtiene la ferrita de níquel (NiFe₂O₄) y de cobalto (CoFe₂O₄) junto con una pequeña cantidad de espinela de níquel (NiAl₂O₄) y espinela de cobalto (CoAl₂O₄) que no se detectan en los análisis.

En la figura 12 se muestra la reducción a temperatura programada de los cuatro sólidos de la tabla 2. Los comportamientos son:

- **5050m Tr Ni:** En torno a 550°C comienza la reducción de hematita hasta magnetita. La reducción de níquel aparece inmediatamente después. Al finalizar su reducción hay un cambio de pendiente que corresponde a la reducción de la magnetita hasta hierro. El peso teórico final es de 5,146 mg, aunque dicho valor no llega a alcanzarse. Por el contrario, se produce un ligero incremento en el peso, de forma similar a como ocurría en el caso del níquel. De nuevo la formación de coque parece el motivo más razonable. Tras desaparecer el coque a 700°C vuelve a formarse a 900°C. La causa puede buscarse en la presencia del hierro que actúa como catalizador de la descomposición de metano a altas temperaturas [Pinilla, 2011].
- **4949c Tr Ni:** Empieza la reducción a la vez que en la mezcla mecánica pero llega hasta un valor de 3,6 mg, que no corresponde con ningún valor teórico de ninguna especie. Lo más cercano desde el punto de vista estequiométrico coincidiría con una mezcla sólida de NiO+Fe (peso: 4,03 mg). A la temperatura de 950°C se produce el inicio de la formación de coque sobre el portamuestras, por lo que éste es el peso más cercano al real, que corresponde a 5,05mg.
- **5050m Tr Co:** La primera reducción corresponde del paso de Co₃O₄ a CoO. Posteriormente a 600 °C se produce un pequeño salto imperceptible que corresponde al paso de Fe₂O₃ a Fe₃O₄. Luego se producen ambas reducciones de forma casi simultánea, ya que en la gráfica no hay diferencia entre ambas. En este caso las caídas de peso sí corresponden con los teóricos. A partir de 900°C también se aprecia una subida de peso prácticamente paralela a la de 5050m Tr Ni. Por lo tanto el elemento común es el causante de este efecto, es decir, la existencia de sólido "triple".
- **4949c Tr Co:** Los pesos teóricos son muy semejantes a los de 4949c Tr Ni debido a la poca diferencia en el peso molecular entre Ni y Co (58,69 g/mol y 58,93 g/mol, respectivamente). Desde 550 °C hasta 800 °C se produce en dos pasos la reducción

de Co_3O_4 que no se encuentra en forma de espinela CoFe_2O_4 . Luego el sólido se reduce hasta obtener óxido de hierro, liberando el cobalto metálico de la espinela. A partir de 800°C el óxido de hierro es reducido hasta Fe de forma semejante al otro sólido coprecipitado 4949c TrCo.

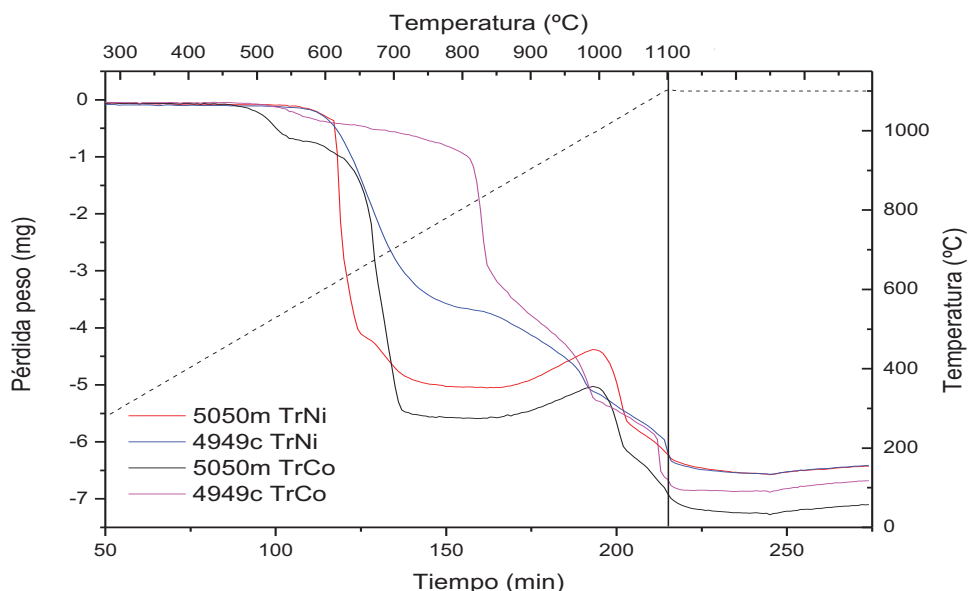


Figura 12. Reducciones en rampa de temperatura con 12% CH_4 /12% CO_2 de los sólidos ensayados.

El comportamiento común a destacar es que el níquel y el cobalto, en su forma co-precipitada, y por tanto, como ferritas, son más estables y por ello su reducción completa necesita temperaturas más altas.

En consecuencia a todo lo descrito en los párrafos precedentes, se ha seleccionado el sólido 5050m Tr-Ni porque, tanto en método de síntesis, como en elección de catalizador, es el que es capaz de reducirse a menor temperatura. Toda disminución de temperatura significa ahorro energético para el proceso.

En el caso del sólido con tratamiento de mezcla mecánica, al ser utilizado durante varios ciclos, se corre el riesgo de que las condiciones agresivas produzcan una reacción sólida entre el hierro y el catalizado. Por tanto, se puede llegar a formar la espinela, la cual ya se encuentra en la gráfica 12. Ante esta hipótesis, el sólido con níquel es más adecuado ya que mantiene el rango entre 700°C y 800°C para el proceso.

3.2. Comportamiento del sólido seleccionado en isoterma

Tras la selección del sólido 5050m Tr-Ni como el más adecuado para el proceso, se ha procedido a realizar experimentos en régimen isoterma, siendo éste el régimen en el que se trabajará en un futuro con un reactor de lecho fijo. Es importante conocer el comportamiento del sólido para eliminar incógnitas posibles cuando se trabaje con él.

Las condiciones de operación son iguales que en el punto anterior (3.1), excepto en la temperatura. En la gráfica 13 se muestran los resultados en régimen isoterma para temperaturas comprendidas entre 600°C y 900°C . La línea punteada representa el límite

estequiométrico de pérdida de peso máxima. Se explicarán las curvas de menor a mayor temperatura.

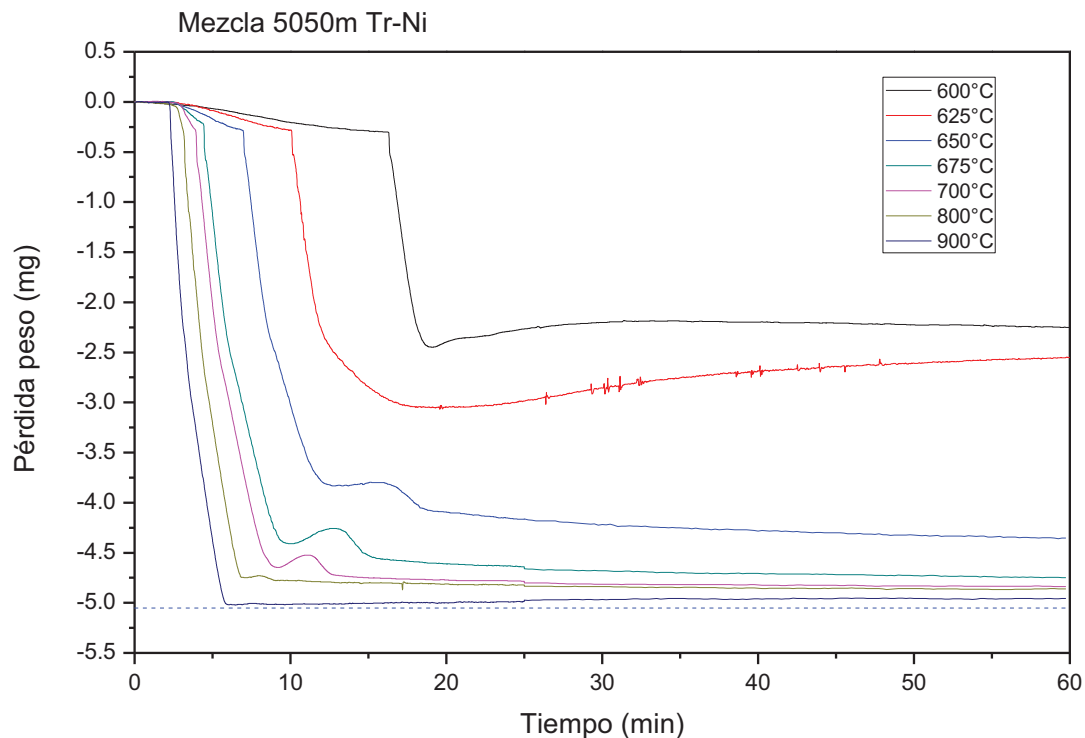


Figura 13. Reducción a temperatura constante con mezcla de gas 12% CH₄ / 12% CO₂ del sólido 5050m Tr-Ni.

En el experimento a 600°C se puede ver una primera caída lenta de peso, correspondiente a la reducción de hematita a magnetita. Hasta que no acaba dicha pérdida de peso no comienza la reducción del níquel. Esto puede ser debido a que parte del metano necesario para la reacción de reducción del níquel, es consumido rápidamente por el óxido “triple”, por tanto, hasta que no acaba esta reducción no puede proceder la siguiente. Tras este paso, y con el níquel ya en forma metálica, el Fe₃O₄ no continúa reduciéndose, sino que se produce un aumento de peso. Como ya se ha mencionado en las reducciones en rampa de temperatura (ver punto 3.1 de esta Memoria), recién reducido el níquel a 600°C se produce coque. Lo sorprendente es que no se produce coque contantemente sino que tras llegar a un máximo (en torno a los 35 minutos), la cantidad de coque disminuye. Este fenómeno puede ser debido a la gasificación del carbono por parte del dióxido de carbono de la alimentación, unido a algún tipo de modificación de las características texturales del sólido.

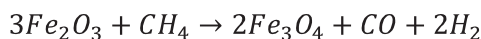
En el experimento a 625°C, hasta la reducción del óxido de níquel el comportamiento procede siguiendo el mismo patrón pero invirtiendo tiempos menores. Tras eso la magnetita comienza a reducirse lentamente hasta un valor aproximado de 3 mg. Se sospecha que pueda haberse formado la fase wüestita (FeO), ya que corresponde con la pérdida de peso estequiométrico teórico. En los análisis XRD de la muestra, se observa una mezcla de Fe₃O₄ con una pequeña cantidad de FeO. A partir del mínimo, la curva comienza a aumentar de peso. Debido a la duración pre-programada del experimento no fue posible precisar si el sólido

formado también se gasifica y produce una disminución del peso como en el caso anterior, o si por el contrario se mantiene constante.

A partir de 650°C, las distintas etapas se repiten:

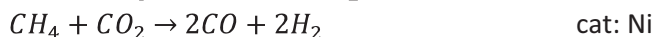
1. Reducción de hematita a magnetita.

La reacción más probable es la reducción con metano, obteniendo como producto monóxido de carbono. La existencia de dióxido de carbono desplaza la reacción en este sentido:



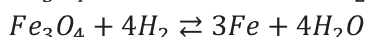
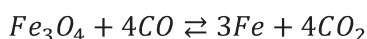
2. Reducción del óxido de níquel hasta níquel metálico.

El peso al que se observa un cambio de pendiente en la gráfica coincide con el teórico estequiométrico. Como en el caso anterior, se cree que la reacción involucrada es la reacción con metano y oxidación de éste. A su vez también comenzaría una catálisis de la reacción de reformado seco por la aparición del níquel metálico:



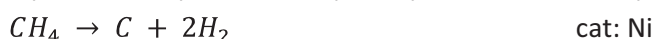
3. Reducción de Fe_3O_4 hasta hierro.

En este caso la reacción con metano no se produce de forma directa, como se podrá verificar más adelante. Debido a la presencia de níquel como catalizador, son los productos del reformado seco los que reducen al Fe_3O_4 :



4. Durante el transcurso de la etapa 3, y antes de que la reducción se haya completado aparece una "chepa" (incremento del peso). Esta chepa, tiene además la particularidad de aparecer antes en el tiempo, y disminuir en duración conforme aumenta la temperatura.

El níquel por un lado es beneficioso porque activa la reacción de reformado, pero por otro lado es conocida su desactivación por deposición de coque [Chen, 2001]. La hipótesis más probable es que se produce la descomposición catalítica del metano:



A la tendencia de formación de coque (aumento de peso), le sigue una disminución del peso de éste ("chepa" característica). Tras ella, el peso se estabiliza. La explicación a este fenómeno puede encontrarse en un efecto compensatorio entre la reducción del óxido de hierro y la formación de coque que llega a estabilizarse en un valor constante, al tiempo que desactiva al propio catalizador (níquel metálico).

5. El punto final disminuye indicando dos cosas: una reducción total del óxido de hierro o una disminución de la cantidad de carbono formado sobre el sólido.

La reacción de equilibrio de Boudouard inversa es favorecida al aumentar la temperatura, por lo que es probable que parte del carbono formado (coque), sea gasificado por el CO_2 mediante esta reacción:



Como el comportamiento entre las temperaturas comprendidas entre 650 y 900 °C es semejante, se estudiará en más profundidad el experimento en régimen isoterma a 650 °C, ya

que al ser el de menor temperatura, las reacciones implicadas serán más lentas y por tanto será posible observar su progresión con mayor detalle.

3.3. Análisis con espectrómetro de masas

Para la obtención de la curva mostrada en la Figura 14, se acopló un espectrómetro de masas a la salida de gases de la STA. De este modo ha sido posible seguir las masas atómicas características de las especies gaseosas más importantes en el proceso: CH_4 (masa 15), CO_2 (masa 44), CO (masa 28), H_2O (masa 18) y H_2 (masa 2). Además, debido a la necesidad de repetir el experimento, se ha podido observar la reproducibilidad de las medidas. Un estudio más detallado de este aspecto puede consultarse en el anexo 6.1 de esta Memoria. Puede concluirse que las caídas de peso corresponden a los mismos tiempos que en pruebas anteriores, dándose por válido el método de análisis de espectros de masa.

En la figura 14 se muestran los valores de las masas características de los distintos gases reactivos y productos. Éstas masas han sido normalizados entre el mínimo y el máximo obtenido con el espectrómetro, salvo en el caso de la señal correspondiente al H_2O , que ha sido normalizada entre 0 y 0,25. Esta metodología se ha puesto en práctica con el objetivo de poder mostrar en una misma escala las variaciones producidas a lo largo del experimento, y en consecuencia poder observar las tendencias principales de los gases.

La Figura se ha distribuido en zonas para su fácil interpretación:

Zona A: Primeramente se observa un pequeño tiempo de retraso. Tras éste, las señales de CH_4 , CO_2 y CO suben rápidamente. La señal de CO aumenta en dos pasos bien diferenciados. El primero corresponde a la reacción de Fe_2O_3 con CH_4 produciendo CO . Normalmente la combustión en déficit de oxígeno produce monóxido de carbono y habiendo CO_2 en la alimentación, la hipótesis se potencia.

Zona B: En un par de minutos se produce la reducción del níquel con el metano, por lo que la respuesta de los gases pasa ligeramente desapercibida como una estabilización de la cantidad de CO formada.

Zona C: En el segundo salto, las concentraciones de monóxido de carbono y de hidrógeno suben rápidamente. La aparición de níquel metálico es capaz de catalizar la reacción de reformado seco. De hecho, corresponden con una disminución de la cantidad de metano y dióxido de carbono. A pesar de subir la concentración de CO e H_2 , parte del gas producido se utiliza para la reducción del Fe_3O_4 hasta Fe .

Zona D: Tras llegar a un máximo ambos productos gaseosos (CO , H_2), la presión parcial de estos disminuye debido a una hipotética pérdida de actividad del níquel. Ésta queda justificada por la deposición de carbono (coque) sobre la superficie del catalizador. La desaparición de la "chepa", coincide con una mayor formación de CO que de H_2 .

Este coque desaparece por reacción. Una hipótesis es la gasificación mediante la reacción de Boudoir, donde el CO_2 "gasifica" al coque (carbono) formando monóxido de carbono. Otra hipótesis es que el hidrógeno formado reacciona con el carbono en una reacción de metanogénesis (descomposición inversa de CH_4). La más probable es la primera, ya que la reacción de Boudoir está más favorecida termodinámicamente y la cantidad de CO formado es

ligeramente superior a la de hidrógeno. Pero por otro lado la concentración de hidrógeno tiene un mínimo que se encuentra cercano a la pérdida de peso de carbono, por lo que puede que sí sea posible la reacción de descomposición inversa.

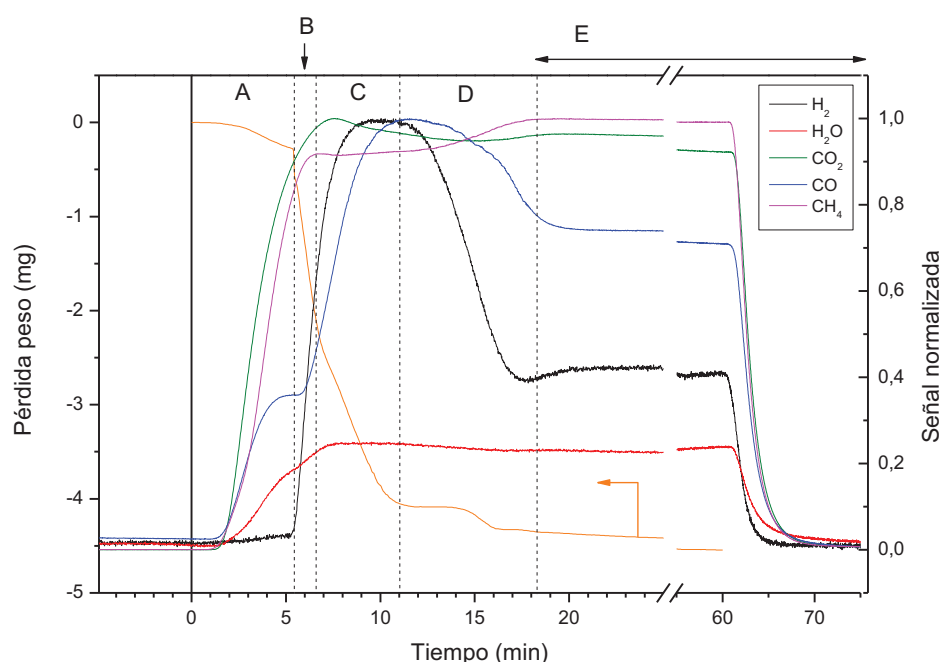


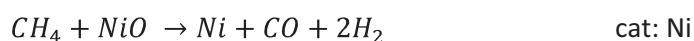
Figura 14. Reducción a 650°C con mezcla de gas de 12% CH₄ / 12% CO₂. Valores de pérdida de peso (naranja, eje izquierdo) y de señal normalizada del espectrómetro de masas (resto, eje derecho).

3.4. Comportamiento individual de los componentes de la mezcla

Para un mayor entendimiento de los resultados descritos en el apartado previo, se comprobará el efecto de las especies sólidas constituyentes de la mezclas mecánica (NiO y óxido triple) por separado. Se esperan comportamientos similares a las reducciones en rampa de temperatura.

En la figura 15 se muestra el resultado de un experimento análogo al mostrado en la figura 14 pero utilizando únicamente óxido triple. A la temperatura de operación (650 °C), sólo es capaz de reducirse hasta magnetita. Por tanto, el metano no es capaz de reducir el Fe₃O₄ hasta hierro metálico.

Por el contrario, el níquel sí puede reducirse con el metano, y a su vez también es capaz de catalizar la reacción de descomposición de metano y de reformado seco, acelerando la reacción y convirtiéndose en una reacción auto-catalítica, en la que el producto de la reacción (níquel metálico), también es capaz de catalizar la misma (r.16) mediante la reacción de descomposición de metano [Li, 2011]. Como se esperaba, aparece coque, por lo que se puede afirmar que, en este caso, se deposita únicamente sobre el níquel.



En el caso de aumentar la proporción de sólido “triple” en la mezcla mecánica (los dos primeros dígitos se corresponden con el porcentaje en masa de óxido triple y los dos siguientes con el de óxido de níquel), el montículo se reduce hasta tal punto que es difícil de observarse. Por lo que la cantidad de carbono depositado y posteriormente gasificado también es función de la cantidad de hierro de la muestra.

Comparando los valores finales a los que se llega en el experimento con su máximo teórico se observa que a mayor cantidad de óxido de níquel en la muestra, más cercano al valor teórico. Por lo que la reacción de reformado seco se ve más favorecida y en consecuencia la reducción del hierro con los gases producto.

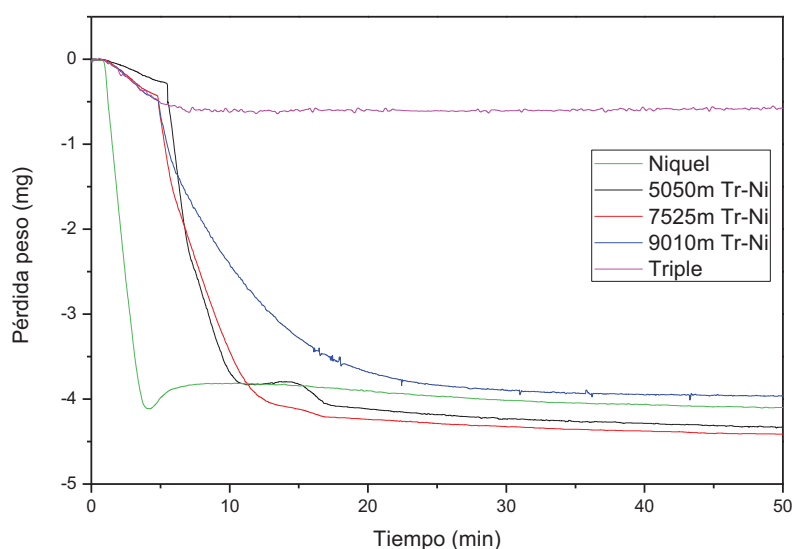


Figura 15. Reducción a 650°C con mezcla de gas de 12% CH₄ / 12% CO₂ de diferentes proporciones de “triple”.

Como resumen:

- El carbono se deposita exclusivamente sobre el níquel.
- A mayor cantidad de óxido “triple”, menor cantidad de carbono se deposita y menor es el tiempo necesario para su desaparición.
- Aumentando la cantidad de níquel, se favorece la reducción del conjunto de la mezcla hasta el máximo teórico.

3.5. Efecto del estado inicial de los componentes del sólido

Otra forma de explicar lo que le ocurre al sólido en las diferentes fases del experimento es "individualizar" el estado inicial de oxidación del sólido. En unos casos se favorecerá que el hierro se encuentre reducido previamente con hidrógeno. En otros, será el níquel el que haya sufrido una reducción previa. De este modo, se obtendrán mezclas de Fe+NiO o Fe₂O₃+Ni, respectivamente. Para ello se redujo por separado uno de los constituyentes de la mezcla original. Posteriormente se sacó del instrumento para mezclarlo con la parte restante (no reducida). Es conocido que ambos sólidos se oxidan con facilidad en aire formando una capa de pasivación incluso a temperatura ambiente.

En la figura 16, se indicará con “red” si un constituyente de la muestra se encuentra previamente reducido. La reducción se lleva a cabo a 500°C con hidrógeno al 20% (v) diluido en inerte. Se realiza a temperaturas relativamente bajas (500 °C) para evitar añadir el efecto de sinterización que pudiera haber. Sobre la gráfica se muestra una ampliación (superior derecha) en la que se observa más fácilmente la tendencia de las que, a priori, parecen que se mantienen constantes debido a la magnitud de la escala. En la ampliación el inferior derecha, se detalla una ampliación de los primeros instantes de la reacción. Mediante esta última se pueden observar los saltos iniciales presentes debido a que el sólido no se encontraba totalmente reducido, o a posibles re-oxidaciones del sólido al entrar en contacto con la atmósfera ambiente [Roosendaal, 2001].

En el caso de la mezcla mecánica que ha sido reducida conjuntamente con hidrógeno (en la gráfica “Tr-Ni red”), se puede observar en la ampliación que el sólido se ha reoxidado ligeramente en su capa externa, y se produce una doble caída de peso; una por cada uno de los componentes. Tras esta etapa, se produce muy poco carbono que es rápidamente gasificado. Al final del experimento hay una ligerísima tendencia de subida del peso, aunque no se puede confirmar con certeza si ésta es debida a un error experimental, o si por el contrario el sólido reducido se está reoxidando, o incluso si se está formando carbono (coque).

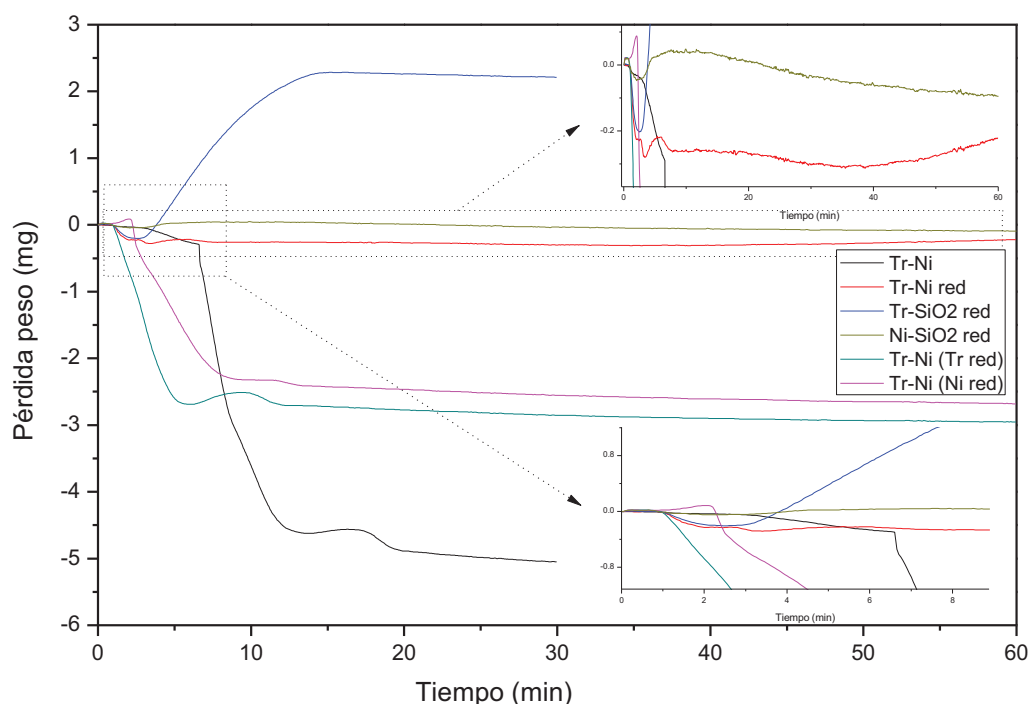


Figura 16. . Reducción a 650°C con mezcla de gas de 12% CH₄ / 12% CO₂ para mezclas con las especies pre-reducidas con hidrógeno.

Para la mezcla de “triple” y SiO₂ como inerte, como en el caso anterior, se ha reducido la capa superficial y posteriormente se ha reoxidado hasta Fe₃O₄. Debido a que no hay níquel que catalice la reacción, el hierro reacciona con el CO₂ oxidándose y formando CO. Esto es acorde con el diagrama de Bauer-Glaessner (figura 6).

Con níquel y SiO_2 , se puede ver en la ampliación superior que tras eliminar la capa superficial de NiO aparece una ligera deposición de coque que se gasifica más lentamente que en el caso de tener “triple” reducido.

En la mezcla de “triple” reducido con óxido de níquel (“Tr-Ni (Tr red)” en la gráfica), la pérdida de peso no corresponde con la teórica estequiométrica del níquel (peso: 2,14 mg), sino que pierde un miligramo más. Al realizar una visión más detallada, se observa que hay un cambio de pendiente cuando la pérdida es igual a 1 mg. Por lo que ahora el níquel sí corresponde con su peso, pero hay parte del sólido que no se ha reducido previamente. A pesar de este comportamiento, lo que sí se observa es que nada más ser reducido el níquel, aparece carbono, y éste se gasifica de la misma forma que en el experimento estándar.

Para finalizar, cuando el níquel se encuentra reducido, la mezcla de CH_4 y CO_2 reduce la capa externa de óxido, para posteriormente catalizar las reacciones de reformado seco que proporcionan el hidrógeno y monóxido de carbono, capaces a su vez de reducir el óxido de hierro del “óxido triple”. Esta reducción no se aprecia porque se encuentra encubierta en la caída de peso correspondiente a la transformación de hematita en magnetita. Al inicio hay una subida que puede identificarse con una deposición de carbono desde el inicio, ya que el níquel está reducido y es capaz de catalizar las reacciones. No se observa con claridad la “chepa” porque se produce al mismo tiempo que la reducción del “triple”.

Como resumen de este apartado:

- Sin la presencia de níquel, la reducción del óxido de hierro no se produce.
- La formación de carbono (coque), se produce inmediatamente después de la aparición de níquel metálico.
- El tiempo de desaparición del carbono depende de la presencia de hierro metálico.
- Ambos sólidos se reoxidan con facilidad en condiciones ambientales formando una capa externa de óxido (pasivación).

3.6. Efecto de la composición de la mezcla

Se pretende que este sólido sea utilizado para transformar una corriente de biogás en hidrógeno de alta pureza. Las composiciones típicas de un biogás oscilan, dependiendo de su procedencia entre un 50% y un 70% (v) de metano en el gas, siendo prácticamente el resto dióxido de carbono [Deublein, 2008]. Para los experimentos con mayor proporción de metano, es razonable pensar que la reacción de descomposición de metano se producirá en mayor medida que en los casos anteriores.

En la figura 17 se muestran los resultados de experimentos con una velocidad de calentamiento impuesta ($\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C/min}$) sobre sólidos de distinta composición, al ser sometidos a atmósferas con proporciones variables de CH_4 y CO_2 .

Para el sólido 5050m Tr-Ni y la proporción más alta de metano, puede apreciarse que el óxido de níquel es capaz de reducirse a temperatura más bajas que la hematita, al contrario que en los casos anteriores. Tras acabar de reducirse el óxido de hierro y el óxido de níquel ($t = 140$

minutos), comienza a formarse carbono sobre el sólido (la aparición de carbono en el experimento en blanco es en torno a los 950 °C como en el caso normal).

En el caso que utilizamos el “triple” con una composición alta de metano, disminuye la temperatura de reducción del hierro. Como era de esperar, aumentando la concentración del reactivo gas, la velocidad de reacción aumenta.

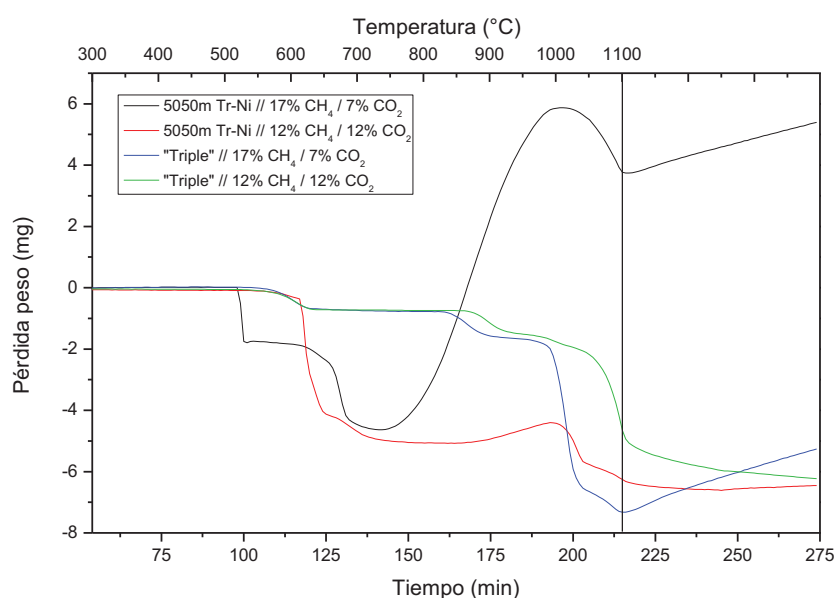


Figura 17. Reducciones en rampa de temperatura con diferentes composiciones de gas.

Una hipótesis que se puede obtener es que el efecto del hierro es importante para eliminar el carbono. La reacción de oxidación del metano con el “triple” está más favorecida que la descomposición, por lo que cuando acaba de reducirse, todo el metano está disponible para la descomposición catalítica y es la razón por la que aumenta la cantidad tan rápido.

Además se puede decir que al aumentar la proporción de metano variamos la ventana de operación, reduciendo su temperatura 100°C en el límite superior. Por lo que la temperatura óptima para operar con biogás y nuestro sólido es 700°C.

Como resumen de este apartado:

- Aumentando la proporción de metano en la mezcla se consigue reducir el níquel a temperaturas menores que en el caso estándar.
- En la reducción del sólido “triple”, la temperatura de reacción disminuye como cabría esperar.
- Se produce residuo carbonoso a temperaturas inferiores y por tanto la temperatura óptima de operación es de 700

3.7. Oxidación con vapor de agua tras reducción “estándar”

La clave para la recuperación de hidrógeno de alta pureza en el proceso "steam-Iron", consiste en la reoxidación mediante vapor de agua del metal una vez reducido, y la consiguiente generación de hidrógeno.

Para estudiar las condiciones de operación a las que se debería trabajar, se realizó una oxidación en rampa de temperatura programada con vapor de agua en STA. Previamente, el sólido fue reducido "in-situ". Además, se utilizó el espectrómetro de masas como método de análisis para verificar si tras los experimentos había carbono depositado sobre la superficie. Para ello se utilizó vapor de agua diluido al 20% (%vol) en argón como inerte. El experimento tenía como objetivo observar picos de hidrógeno correspondientes a la oxidación del sólido por parte del vapor de agua, y eventualmente, picos de dióxido de carbono provenientes de la gasificación con vapor de agua del carbono (coque) que se encuentra sobre la muestra.

Si se observa la figura 18, se pueden observar las señales de hidrógeno (masa 2), vapor (masa 18), monóxido (masa 28) y dióxido de carbono (masa 44) del espectrómetro de masas, junto con la lectura de peso de la muestra. El máximo de producción de hidrógeno se obtuvo a 500 °C, apareciendo además el pico de CO₂, que indica la presencia de carbono gasificado.

En condiciones de trabajo se debe, por tanto, trabajar a temperaturas superiores a 500°C para asegurar la formación de hidrógeno y la oxidación completa del óxido "triple". El níquel no puede oxidarse con vapor de agua porque termodinámicamente está impedido ($\Delta G_{25^\circ\text{C}} = 17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, el valor aumenta con la temperatura), por lo que en el siguiente ciclo, la fase activa que actúa como catalizador estará disponible desde el principio.

La confirmación de la presencia de coque no es favorable desde el punto de vista del interés industrial del proceso, ya que éste se encuentra depositado sobre el níquel, y por tanto, cuando se proceda a la producción de hidrógeno éste contendrá, aunque en pequeña proporción, impurezas procedentes de la gasificación del coque (óxidos de carbono). Se prevé por tanto, que será necesario un análisis para determinar cuantitativamente si la cantidad de dióxido de carbono formado será suficientemente baja como para no tener la necesidad de usar un proceso de purificación extra. Ésta es una tarea que no ha podido ser constatada por el momento.

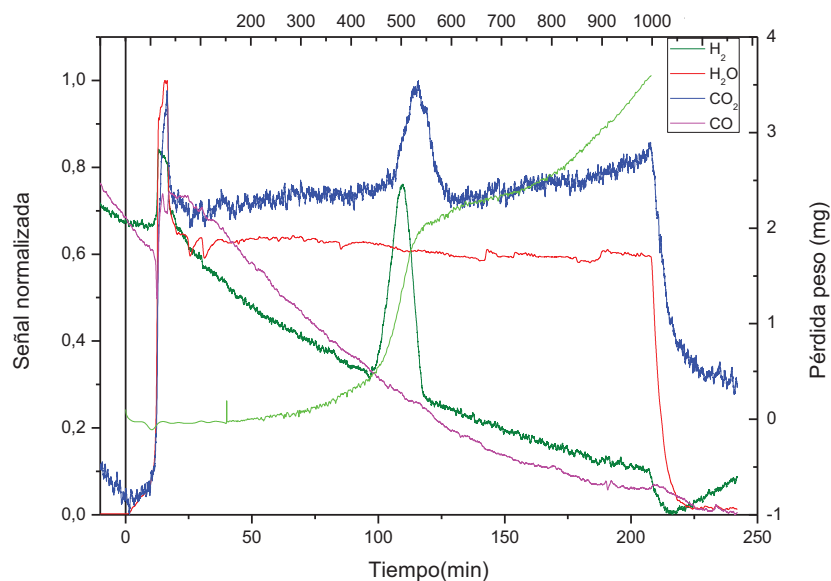


Figura 18. Oxidación en rampa de temperatura con vapor de agua del sólido tras experimento de reducción a 650°C y 12% CH₄ / 12% CO₂

3.8. Caracterización del sólido

Para la caracterización del sólido antes y después de ser utilizado en los experimentos, se utilizaron varias técnicas de análisis: difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS o EDX).

3.8.1. Análisis XRD

Esta técnica fue utilizada para determinar las fases cristalinas presentes en las muestras. El instrumento utilizado es un difractómetro de rayos X D-Max Rigaku con ánodo de Cu y monocromador de grafito. Puesto que los componentes fundamentales de las muestras son metálicos, la intensidad de las señales obtenidas fueron altas para relativamente pequeñas cantidades de muestra, lo que adicionalmente se corresponde con un alto grado de cristalización. Por el contrario, en el caso de muestras con eventuales proporciones de carbono cristalizado (coque), éste fue difícilmente identificable debido a la baja intensidad que presentan estas especies (de nuevo ligada a la baja cristalinidad del residuo carbonoso).

En la muestra fresca de la mezcla mecánica de 5050m Tr-Ni se pueden identificar como fases principales las correspondientes a hematita (Fe₂O₃) y óxido de níquel (NiO) (figura 19). El análisis de la muestra 4949c Tr-Ni se puede consultar en el anexo 6.2.

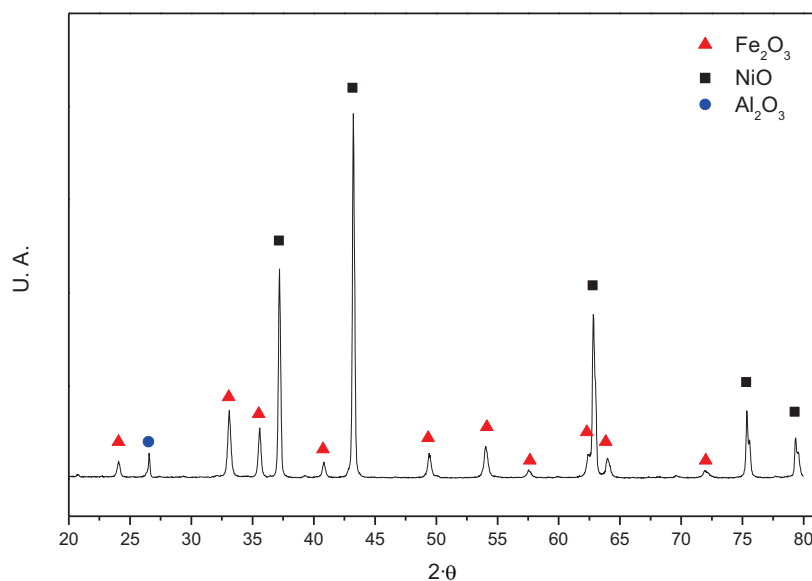


Figura 19. Análisis XRD del sólido 5050m Tr-Ni.

En la figura 20 se muestran los difractogramas de las muestras obtenidas tras los experimentos en régimen isoterma a diferentes temperaturas (600 °C, 625 °C, 650 °C y 675 °C). Son por tanto muestras con un cierto grado de envejecimiento. En el caso de la muestra realizada a 675 °C, se repitió el análisis parando el experimento cuando se observaba el máximo de peso en STA. Este máximo, visible “chepea” en la figura 13, se identifica con la zona de máxima deposición de carbono. De este modo, se procura favorecer la señal de carbono en el análisis. A pesar de ello, no se observó señal ninguna en torno a los 26°, que es el ángulo de difracción correspondiente a carbono.

Por tanto, se puede afirmar que no hay existencia de carbono cristalino; bien porque exista de carbono amorfo que no da señal, o bien por haber una cantidad tan reducida de éste, que quede encubierto por el propio ruido del instrumento.

El efecto de la temperatura de operación sobre la reducibilidad de las fases cristalinas, fue analizado mediante la misma técnica (XRD). En la figura 20 se puede observar como el límite de temperatura de reacción en el que se reduce el óxido de hierro se encuentra entre 625 °C y 650 °C. De hecho, a 650 °C coexisten las fases Fe_3O_4 y Fe, suponiendo que la reacción no transcurre a través de FeO, que a partir de 570 °C ya es posible desde el punto de vista termodinámico (diagrama Baur-Glaessner, figura 6).

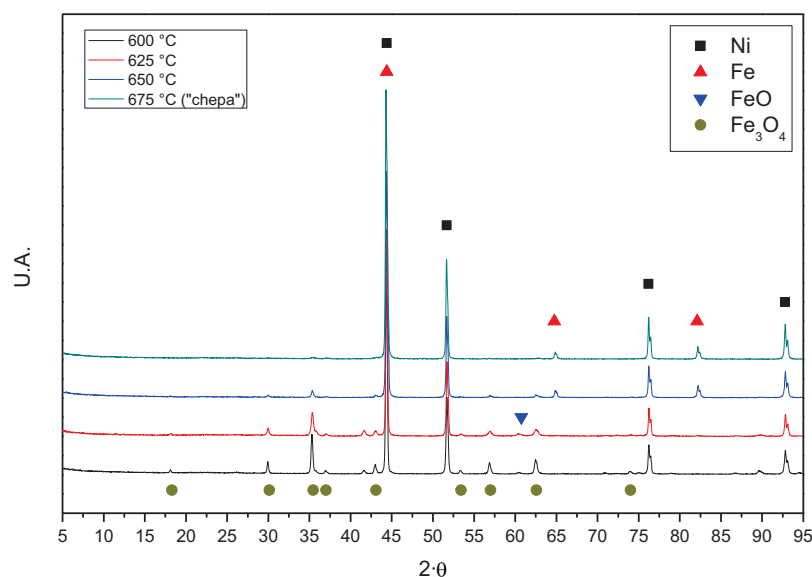


Figura 20. Análisis XRD del sólido 5050m Tr-Ni tras diferentes experimentos de reducción a temperatura constante. En el de 675 °C, la muestra fue tomada en el máximo de aumento de peso ("chepe").

3.8.2. Análisis SEM-EDX

Con este tipo de análisis se puede observar la morfología de los granos debido a la alta resolución del microscopio utilizado). El instrumento es un microscopio electrónico de barrido modelo JOEL JSM 6400. Además, con el mismo instrumento se puede realizar un análisis elemental en los puntos seleccionados.

En la figura 21 se muestran los granos tras el experimento a 600 °C. En este experimento el óxido no se reducía hasta hierro, pero sí que se observaba una ligera tendencia a depositarse carbono sobre el níquel (ver figura 22). Los puntos 1 y 2 se corresponden con dos partículas de distinta composición. El número 1 se identifica con una partícula de óxido de hierro, mientras el número 2 corresponde con una de óxido de níquel.

En los análisis de la figura 22 se observa cómo sobre el grano de hierro no se produce coque (posición 1, espectro derecho), pero sí que está en su forma oxidada Fe_3O_4 . Sin embargo, en el grano de níquel (posición 2, espectro izquierdo) sí que aparece más carbono del residual a aproximadamente 0,25 keV. Estas medidas corroboran la deposición de carbono exclusivamente sobre el níquel.

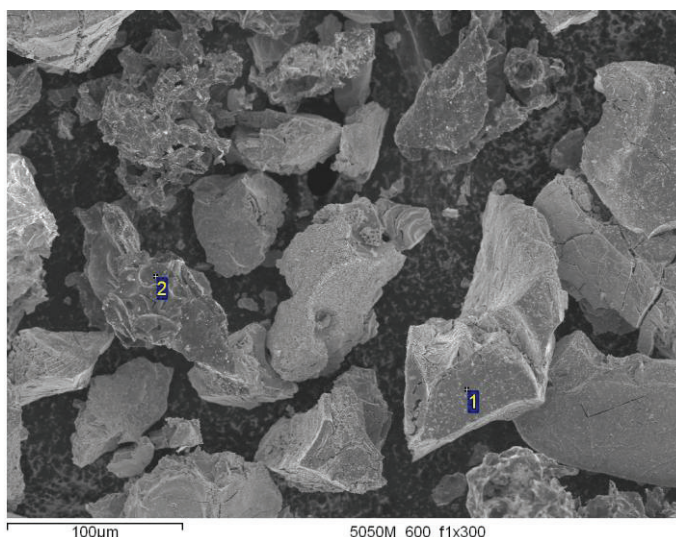


Figura 21. Imagen SEM del sólido 5050m Tr-Ni tras experimento a 600°C y 12% CH₄ / 12% CO₂.

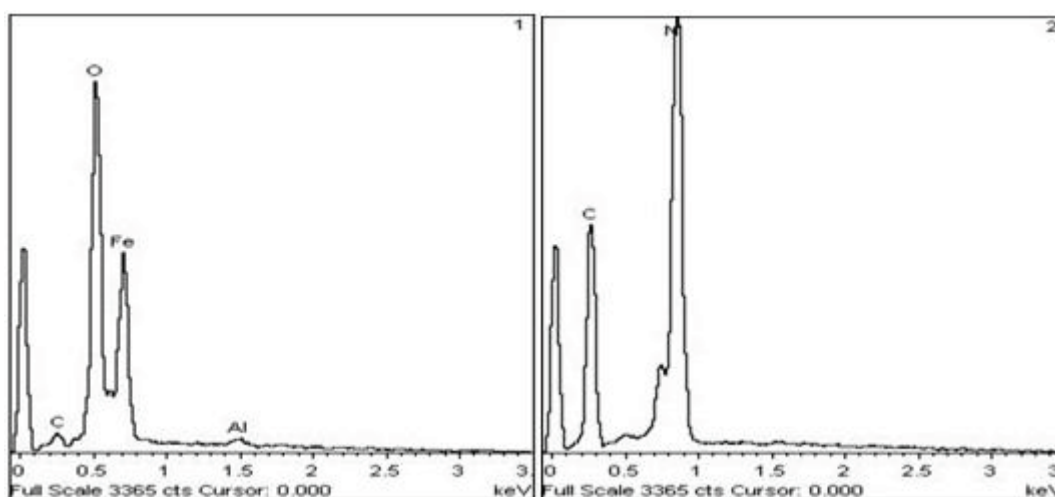


Figura 22. Análisis EDX del punto 1 y punto 2 de la imagen SEM correspondiente a la figura 21.

En la formación de estructuras complejas del carbono, como los nanotubos, existe una fase intermedia en la que el carbono debe difundir a través de la partícula como carburo y descomponerse en otro punto de la cristalita [Li, 2011].

Por si hubiera dudas de si parte del carbono difunde dentro de la partícula de níquel, se realizó un corte de la muestra. Para ello se introdujo el polvo en un polímero que al solidificar puede ser cortado en finas lonchas de centenas de nanómetros con ayuda de un microtomo.

En la figura 23 se puede observar un corte de un grano de níquel en el que además de observarse la estructura porosa, se muestran los diferentes puntos donde se ha hecho análisis EDX. En las zonas superficiales (1 y 3), próximas al polímero utilizado para retener el polvo, se observa la presencia del carbono (pico a 0,25 keV en la figura 24). En cambio, en el interior de la partícula (posición 2), el pico adjudicado al carbono se reduce considerablemente. Este valor corresponde al que se forma residualmente dentro de la cámara del microscopio (figura 24). El problema de haber utilizado esta técnica es que la matriz polimérica es carbonosa en su

naturalez (resina epoxi), y por tanto al analizar sobre la superficie, es difícil distinguir con certeza si el carbono pertenece a la matriz o a carbono que hubiera previamente.

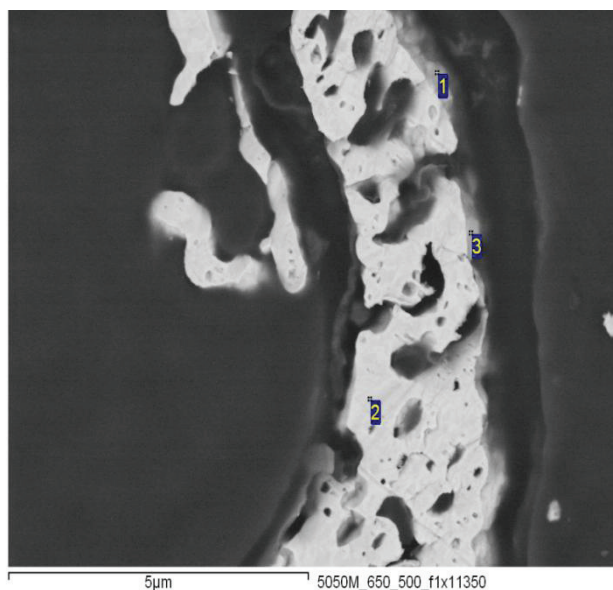


Figura 23. Imagen SEM de un corte de un grano de Ni tras experimento a 650°C y 12% CH₄ / 12% CO₂.

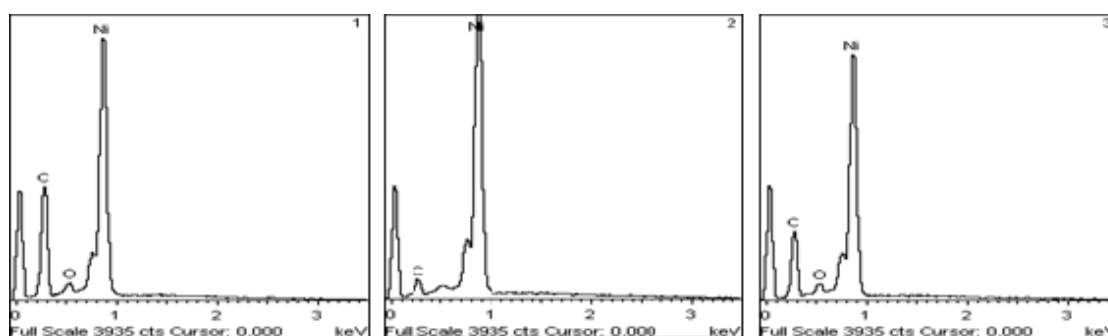


Figura 24. Análisis EDX de los puntos 1, 2 y 3 de la imagen SEM correspondiente a la figura 23.

4. Conclusiones

Se ha utilizado un sistema termogravimétrico con medidas simultáneas de peso y de calorimetría diferencial (TG-DSC), para la selección del mejor sólido para el proceso acoplado de reformado seco de metano y “steam-iron”. El sólido ha de componerse de un óxido reaccionante basado en el hierro y de un catalizador capaz de aumentar la conversión del proceso.

Tras la reducción de diferentes sólidos con una mezcla sintética de gas similar en proporción a la de un biogás (50% CH₄ y 50% CO₂ diluido en nitrógeno), realizada en rampa de temperatura hasta 1100 °C, ha demostrado que:

- El óxido de hierro más adecuado es el llamado “triple”, debido a su baja pérdida de reactividad. La denominación viene de la composición del sólido basada en tres componentes: Fe₂O₃ que es el que reacciona, Al₂O₃ que mejora sus propiedades texturales y CeO₂ que mantiene la reactividad del conjunto.
- Tras probar diferentes métodos de mezcla (mecánica y sintética –coprecipitación–), y de utilizar diferentes catalizadores en estado “bulk” (cobalto y níquel), se ha observado que el sólido con mejores propiedades para el proceso es la mezcla mecánica de “triple” y óxido de níquel. Éste reacciona a menor temperatura que el resto de los sólidos.

Tras realizar la selección del sólido 5050m Tr-Ni, se han realizado experimentos a temperatura constante ya que éste será el régimen de trabajo en reactores de mayores dimensiones. Los resultados obtenidos con la misma composición de gas que en el caso de los experimentos con rampa de temperatura son:

- En los experimentos en isoterma realizados desde 600 °C hasta 900°C, han mostrado que la temperatura mínima para que el óxido reduzca hasta hierro es 650 °C. Se ha observado un aumento de peso en los datos que se supone debido a la formación de carbono sobre el sólido durante un intervalo de tiempo, ya que tras la subida, se produce una bajada de peso. Por lo que se produce una deposición, seguida de una gasificación del carbono.
- Utilizando un espectrómetro de masas a la salida de gases del instrumento, se ha constatado que: las especies Fe₂O₃ y NiO son capaces de realizar la combustión del metano produciendo monóxido de carbono. La aparición de níquel metálico provoca la catálisis de la reacción de reformado seco formando CO e H₂. Tras un breve periodo de tiempo comienza a disminuir la cantidad de la especie activa (níquel metálico), debido a una supuesta pérdida de actividad del catalizador por deposición de carbono.
- Al realizar el mismo experimento (650 °C y mezcla gaseosa 50% CH₄ / 50% CO₂ (v) diluido en N₂) sobre diferentes proporciones de mezcla mecánica de 0% a 100% de óxido de níquel con “triple”, se ha observado que al aumentar la proporción de níquel aumenta la cantidad de carbono depositado, y a su vez aumenta el tiempo necesario para eliminarlo del sólido. No sólo es efecto del níquel sino que la presencia de óxido de hierro con aditivos produce un desplazamiento de la reacción de Boudouard hacia

la formación de CO, y por tanto de regasificación del carbono. Además el aumento de la proporción de níquel favorece la conversión completa del sólido.

- En las mismas condiciones, se han reducido las diferentes partes del sólido (sólido reaccionante basado en óxido de hierro y catalizador “bulk”) para obtener el comportamiento individualizado de cada uno, es decir, al inicio de la reacción existirán mezclas del tipo Fe+NiO ó Fe_2O_3 +Ni. Se ha visto que el níquel metálico es fundamental para la reducción del “triple” hasta Fe, que el carbono se deposita inmediatamente después de la reducción del NiO, y que ambos sólidos forman una capa externa de óxido (pasivado) con suma facilidad.
- Hasta ahora se ha operado con el límite inferior en proporción de metano en un biogás (50%), por lo que se comprobó el comportamiento en rampa de temperatura para una proporción de metano en el límite superior (en torno a 70% v). Los resultados muestran que a pesar de que el níquel se reduce antes, el óxido de hierro tarda más y la producción de carbono aumenta considerablemente a partir de 800 °C. En consecuencia se ha constatado que la temperatura óptima de operación se aproxima a los 700°C.
- Después de observar el comportamiento y conocer en mayor detalle la reducción, fue preciso comprobar que el hierro metálico era capaz de oxidarse, por lo que se realizó un experimento de oxidación con vapor de agua en rampa de temperatura. Los datos muestran que es necesario operar a temperaturas superiores a 500 °C para lograr oxidarlo. El espectrómetro de masas ha revelado un pico de CO_2 que previsiblemente proviene del carbono que se encuentra sobre el sólido. Éste será una impureza en la producción de hidrógeno, y será preciso minimizar su impacto sobre la corriente de gas purificada.
- Se han llevado a cabo análisis XRD del sólido antes y después de los experimentos a temperatura constante. El sólido fresco ha mostrado las dos fases principales del sólido, Fe_2O_3 y NiO. Para el caso de los experimentos en isoterma, se puede ver que hasta 650 °C no se produce la reducción de Fe_3O_4 hasta Fe, llegando a coexistir ambas fases. En el caso de 675 °C se paró el experimento en el máximo de deposición de carbono con la finalidad de poder observar algún pico a 26° , correspondiente a carbono gráfico. Al no observarse en ningún caso, se puede asumir que es carbono amorfo, ya que la oxidación con vapor ha demostrado que sí hay.
- En análisis SEM-EDX ha revelado que durante los experimentos, el carbono se deposita preferiblemente en el exterior de la partícula de níquel. La hipótesis de que se pudiera formar carburos metálicos se desvanece al ver que en el corte del grano de níquel sólo aparece el carbono residual propio del instrumento.

Para finalizar, se puede concluir diciendo que este sólido es válido para el proceso acoplado de reformado seco de metano y “steam-iron”.

Como trabajo futuro se plantea un sistema de eliminación de este carbono para producir corrientes de hidrógeno de altísima pureza, así como un estudio que minimice la cantidad de níquel necesario para así poder aumentar la cantidad de óxido de hierro y por tanto aumentar la capacidad de producción de hidrógeno.

5. Referencias

- Alfonso D., Brines N., Peñalvo E., Vargas C.A., Perez A., Gómez P., Pascual A., Ruiz B. *"Cuantificación de materias primas para producción de biogás"*. PSE Probiogás, **2010**.
- Bentley R.W. *"Global oil & gas depletion: an overview"*. EnergyPolicy, **2001**, 30, 189-205.
- Bleeker M. F., Veringa H. J., Kersten S. R. A. *"Deactivation of iron oxide used in the steam-iron process to produce hydrogen"*. Applied Catalysis A: General, **2009**, 357, 5-17.
- Chen D., Christensen K. O., Ochoa-Fernandez E., Yu Z., Totdal B., Latorre N., Monzón A., Holmen A. *"Synthesis of carbón nanofibers: effect of Ni cristal size during methane decomposition"*. Journal of Catalysis, **2005**, 229, 82-96.
- Chen D., Lodeng R., Anundskas A., Olsvik O., Holmen A. *"Deactivation during carbón dioxide reforming of methane over Ni catalyst: microkinetic analysis"*. Chemical Engineering Science, **2001**, 56, 1371-1379.
- Ciambelli P., Cimino S., Faticanti M., Minelli G., Pettiti I., Porta P. *"La, Ca and Fe oxide perovskites: preparation, characterization and catalytic properties for methane combustión"*. Applied Catalysis B: Environmental, **2001** 33, 193-203.
- Comisión Europea(EC), *"La Energía del Hidrógeno y las Pilas de Combustible"*, Dirección General de Investigación, **2003**.
- Deublein D., Steinhauser A. *"Biogas from waste and renewable resources"*. Ed. Wiley-VCH, **2008**.
- European Commission(EC), *"HyWays, the European Hydrogen Roadmap"*, European Research Area, Brussels, **2008**.
- Glasstone S., *"Termodinámica para químicos"*, ed. Aguilar, **1978**.
- Holladay J. D., Hu J., King D. L., Wang y. *"An overview of hydrogen production technologies"*. Catalysis Today, **2009**, 139, 244-260.
- HSC Chemistry: <http://www.chempute.com/hsc.htm>
- Jozwiak W. K., Kaczmarek E., Maniecki T.P., Iganczak W., Maniukiwicz W. *"Reduction behaviour of iron oxides in hydrogen and carbón monoxide atmospheres"*. Applied Catalysis A: General, **2007**, 326, 17-27.
- Kirchnerova J., Alifanti M., Delmon B. *"Evidence of phase cooperation in the LaCoO₃-CeO₂-Co₃O₄ catalytic system in relation to activity in methane combustion"*, Applied Catalysis A **2002**, 231, 65-80.
- Li C., Thostenson E. T., Chou T-W. *"Sensors and actuators base don carbón nanotubes and their composites: A review"*. Composites Science and Technology, **2008**, 68, 1227-1249.

- Li Y., Li D., Wang G. "Methane decomposition to CO_x-free hydrogen and nano-carbon material on group 8-10 base metal catalysts: A review". *Catalysis Today*, **2011**, 162, 1-48.
- Lorente E., Peña J.A., Herguido J. "Cycle Behaviour of iron ores in the steam-iron process". *International Journal of Hydrogen Energy*, **2011**, 36, 7043-7050.
- Lorente E., Peña J.A., Herguido J. "Kinetic study of the redox process for separating and storing hydrogen: Oxidation stage and ageing of solid". *International Journal of Hydrogen Energy*, **2008**, 33, 615-626.
- Lorente E., Peña J.A., Herguido J. "Separation and storage of hydrogen by steam-iron process: Effect of added metals upon hydrogen release and solid stability". *Journal of Power Sources*, **2009**, 192, 224-229.
- Lorente E., Peña J.A., Herguido J. "Steam-iron process: Influence of steam on the kinetics of iron oxide reduction". *International Journal of Hydrogen Energy*, **2011**, 36, 13425-13434.
- Messerschmitt A. "Process of producing hydrogen", U.S. Patent 971, 206, (**1910**).
- Mun-Sing F., Ahmad Zuhairi A., Subhash B. "Catalytic technology for carbón dioxide reforming of methane to synthesis gas". *ChemCatChem*, **2009**, 1, 192-208.
- Nikoo A. K., Amin N. A. S. "Thermodynamic analysis of carbón dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation". *Fuel Processings Technology*, **2011**, 678-691.
- Nobel 2010: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/ (Noviembre 2011)
- Oeters F., "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; Iron", (seventh ed.), John Wiley & Sons, New York, **2006**.
- Orinakova R., Orinak A. "Recent applications of carbón nanotubes in hydrogen production and storage". *Fuel*, **2011**, 90, 3123-3140.
- Palacios A. "Estudio cinético y de estabilidad de óxidos de hierro aditivados para purificación de corrientes ricas en hidrógeno". Proyecto Fin de Carrera. Universidad de Zaragoza, **2009**.
- Paradise M., Goswami T. "Carbon nanotubes – Production and industrial applicaitons". *Materials & Design*, **2006**, 28, 1477-1489.
- Peña J. A., Ferreira V., Marin A., Durán P., Romero E., Herguido J. "Obtaining pure hydrogen from natural gas pyrolysis by redox processes", *Proceedings Book of the 18th World Hydrogen Energy Conference*, Essen Germany, **2010**, 311-314.
- Peña J. A., Lorente E., Romero E., Herguido J. "Kinetic study of the redox process for storing hydrogen: Reduction Stage". *Catalysis Today*, **2006**, 116, 439-444.
- Pineau A., Kanari N., Gaballah I. "Kinetics of reduction of iron oxides by H₂: Part I: Low temperatura reduction of hematite". *Termochimia Acta*, **2006**, 447, 89-100.

- Pinilla J.L., Utrilla R., Karn R.K., Suelves I., Lázaro M.J., Moliner R., García A.B., Rouzaud J.N.. *"High temperatura iron-based catalysts for hydrogen and nanostructured carbón production by methane decomposition"*. International Journal of Hydrogen Energy, **2011**, 36, 7832-7843.
- Roosendaal S. J., Bakker J. P. R., Vredenberg A. M., Habraken F. H. P. M. *"Passivation of iron by oxidation in H₂O and O₂/H₂O mixtures"* Surface Science, **2001**, 494, 197-205.
- Ryu J. C., Lee D. H., Kang K. S., Park C. S., Kim J. W., Kim Y. H. *"Effect of additives on redox behavior of iron oxide for chemical hydrogen storage"*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, **2008**, 14, 252-260.
- Spitalsky Z., Tasis D., Papagelis K., Galiotis C. *"Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties"*. Progress in Polymer Science, **2010**, 35, 357-401.
- Wu B., Kuang Y., Zhang X., Chen J. *"Noble metal nanoparticles/Carbon nanotubes nanohybrids: Synthesis and applications"*. Nanotoday, **2011**, 6, 75-90.